



# Influence d'impuretés sur les processus de cristallisation de l'orthophosphate monopotassique (KDP) en solution aqueuse

Philippe Triboulet

## ► To cite this version:

Philippe Triboulet. Influence d'impuretés sur les processus de cristallisation de l'orthophosphate monopotassique (KDP) en solution aqueuse. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1990. Français. NNT : 1990INPG4202 . tel-00845106

**HAL Id: tel-00845106**

**<https://theses.hal.science/tel-00845106>**

Submitted on 16 Jul 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

Présentée par

Philippe TRIBOULET

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

INFLUENCE D'IMPURETES SUR LES PROCESSUS DE  
CRISTALLISATION DE L'ORTHOPHOSPHATE MONOPOTASSIQUE  
(KDP) EN SOLUTION AQUEUSE

Soutenue à SAINT-ETIENNE le 15 octobre 1990

*Composition du jury :*

Monsieur	L. BONNETAIN	Président
Messieurs	P. BARRET M. MURAT	Rapporteurs
Messieurs	M. COURNIL M. RIVECCIE M. SOUSTELLE	Examineurs

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels



**THESE**

Présentée par

**Philippe TRIBOULET**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE  
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**INFLUENCE D'IMPURETES SUR LES PROCESSUS DE  
CRISTALLISATION DE L'ORTHOPHOSPHATE MONOPOTASSIQUE  
(KDP) EN SOLUTION AQUEUSE**

Soutenue à SAINT-ETIENNE le 15 octobre 1990

*Composition du jury :*

Monsieur	L. BONNETAIN	Président
Messieurs	P. BARRET M. MURAT	Rapporteurs
Messieurs	M. CURNIL M. RIVECCIE M. SOUSTELLE	Examineurs

Thèse préparée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels





# ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur	:	M. Philippe SAINT RAYMOND
Directeur délégué	:	M. Michel DARRIEULAT
Directeur des études et de la formation	:	M. Jean CHEVALIER
Directeur de la recherche	:	M. François MUDRY
Secrétaire général	:	M. Jean.Claude PIATEK

---

## PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM.	COINDE	Alexandre	Economie
	FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées
	GOUX	Claude	Matériaux
	LE COZE	Jean	Matériaux
	LOWYS	Jean-Pierre	Physique
	MATHON	Albert	Gestion
	PEROCHE	Bernard	Informatique
	PLA	Jean-Marie	Mathématiques
	RIEU	Jean	Matériaux
	SOUSTELLE	Michel	Génie des procédés
	VERCHERY	Georges	Mécanique et Matériaux

## PROFESSEUR DE 2ème CATEGORIE

M.	TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle
----	----------	---------	-----------------------

## DIRECTEURS DE RECHERCHE

MM.	LESBATS	Pierre	Matériaux
	THEVENOT	François	Génie des Matériaux

## MAITRES DE RECHERCHE

MM.	BISCONDI	Michel	Matériaux
	COURNIL	Michel	Chimie
	DAVOINE	Philippe	Hydrogéologie
	DRIVER	Julian	Matériaux
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
	GUILHOT	Bernard	Génie des procédés
	GUY	Bernard	Géologie
	KOBYLANSKI	André	Matériaux
	LALAUZE	René	Génie des procédés
	LANCELOT	Francis	Génie Industriel-Biotechnologie
	MONTHEILLET	Frank	Matériaux
	THOMAS	Gérard	Génie des procédés
	TRAN MINH	Cahn	Génie Industriel-Biotechnologie
	VAUTRIN	Alain	Mécanique et Matériaux

## PERSONNALITES HABILITEES OU DOCTEURS D'ETAT

MM.	AIVAZZADEH	Sahram	Mécanique et Matériaux
	BIGOT	Jean-Pierre	Génie Industriel-Biotechnologie
	BRODHAG	Christian	Matériaux
	DECHOMETS	Roland	Stratégie du Développement
	GIRARDOT	Jean-Jacques	Informatique
Mme.	GOEURLOT	Dominique	Matériaux
MM.	GUY	Bernard	Géologie
	LONDICHE	Henry	Génie Industriel-Biotechnologie
	PIJOLAT	Christophe	Génie des procédés
Mme.	PIJOLAT	Michèle	Génie des procédés

## PERSONNALITES EXTERIEURES A L'ECOLE AUTORISEES A ENCADRER DES THESES

M.	BENHASSAINE	Ali	Génie des procédés (Ecole des mines Ales))
	BOURGOIS	Jacques	Génie Industriel-Biotechnologie (Univ St Etienne)
	GRAILLOT	Didier	Ingénieur RHEA
	MAGNIN	Thierry	Matériaux (Univ Lille)
	VERGNAUD	Jean-Marie	Génie des procédés (Univ St Etienne)



# INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE GRENOBLE

46 avenue F. Viallet - 38031 GRENOBLE Cedex -

Tél : 76.57.45.00

ANNEE UNIVERSITAIRE 1990

Président de l'Institut  
Monsieur Georges LESPINARD

## PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ENSERG	BARIBAUD	Michel	ENSPG	JOST	Rémy
ENSIEG	BARRAUD	Alain	ENSPG	JOUBERT	Jean-Claude
ENSPG	BAUDELET	Bernard	ENSIEG	JOURDAIN	Geneviève
INPG	BEAUFILS	Jean-Pierre	ENSIEG	LACOME	Jean-Louis
ENSERG	BLIMAN	Samuel	ENSIEG	LADET	Pierre
ENSHMG	BOIS	Philippe	ENSHMG	LESIEUR	Marcel
ENSEEG	BONNETAIN	Lucien	ENSHMG	LESPINARD	Georges
ENSPG	BONNET	Guy	ENSPG	LONGEQUEUE	Jean-Pierre
ENSIEG	BRISSONNEAU	Pierre	ENSHMG	LORET	Benjamin
IUFA	BRUNET	Yves	ENSEEG	LOUCHET	François
ENSHMG	CAILLERIE	Denis	ENSEEG	LUCAZEAU	Guy
ENSPG	CAVAIGNAC	Jean-François	ENSIEG	MASSE	Philippe
ENSPG	CHARTIER	Germain	ENSIEG	MASSELOT	Christian
ENSERG	CHENEVIER	Pierre	ENSIMAG	MAZARE	Guy
UFR PGP	CHERADAME	Hervé	ENSIMAG	MOHR	Roger
ENSIEG	CHERUY	Arlette	ENSHMG	MOREAU	René
ENSERG	CHOVET	Alain	ENSIEG	MORET	Roger
ENSERG	COHEN	Joseph	ENSIMAG	MOSSIERE	Jacques
ENSEEG	COLINET	Catherine	ENSHMG	OBLED	Charles
ENSIEG	CORNUT	Bruno	ENSEEG	OZIL	Patrick
ENSIEG	COULOMB	Jean-Louis	ENSEEG	PAULEAU	Yves
ENSERG	COUMES	André	ENSIEG	PERRET	Robert
ENSIMAG	CROWLEY	James	ENSHMG	PIAU	Jean-Michel
ENSHMG	DARVE	Félix	ENSERG	PIC	Etienne
ENSIMAG	DELLA DORA	Jean-François	ENSIMAG	PLATEAU	Brigitte
ENSERG	DEPEY	Maurice	ENSERG	POUPOT	Christian
ENSPG	DEPORTES	Jacques	ENSEEG	RAMEAU	Jean-Jacques
ENSEEG	DEROO	Daniel	ENSPG	REINISCH	Raymond
ENSEEG	DESRE	Pierre	UFR PGP	RENAUD	Maurice
ENSERG	DOLMAZON	Jean-Marc	UFR PGP	ROBERT	André
ENSEEG	DURAND	Francis	ENSIMAG	ROBERT	François
ENSPG	DURAND	Jean-Louis	ENSIEG	SABONNADIERE	Jean-Claude
ENSHMG	FAUTRELLE	Yves	ENSIMAG	SAUCIER	Gabriele
ENSIEG	FOGGIA	Albert	ENSPG	SCHLENKER	Claire
ENSIMAG	FONLUPT	Jean	ENSPG	SCHLENKER	Michel
ENSIEG	FOULARD	Claude	ENSERG	SERMET	Pierre
UFR PGP	GANDINI	Alessandro	UFR PGP	SILVY	Jacques
ENSPG	GAUBERT	Claude	ENSHMG	SIRIEYS	Pierre
ENSERG	GENTIL	Pierre	ENSEEG	SOHM	Jean-Claude
ENSIEG	GENTIL	Sylviane	ENSIMAG	SOLER	Jean-Louis
IUFA	GREVEN	Hélène	ENSEEG	SOUQUET	Jean-louis
ENSIEG	GUEGUEN	Claude	ENSHMG	TROMPETTE	Philippe
ENSERG	GUERIN	Bernard	ENSPG	VINCENT	Henri
ENSEEG	GUYOT	Pierre	ENSERG	ZADWORNY	François
ENSIEG	IVANES	Marcel			
ENSIEG	JAUSSAUD	Pierre			

.../...

SITUATION PARTICULIERE

## PROFESSEURS D'UNIVERSITE

DETACHEMENT

ENSIMAG	LATOMBE	J.Claude	Détachement.....	21/10/1989
ENSHMG	PIERRARD	J.Marie	Détachement.....	30/04/1989
ENSIMAG	VEILLON	Gérard	Détachement.....	30/09/1990
ENSIMAG	VERJUS	J.Pierre	Détachement.....	30/09/1989
ENSPG	BLOCH	Daniel	Récteur à c/.....	21/12/1988

SURNOMBRE

INPG	CHIAVERINA	Jean .....	30/09/1989
ENSHMG	BOUVARD	Maurice.. ..	30/09/1991
ENSEEG	PARIAUD	J.Charles .....	30/09/1991

**PERSONNES AYANT OBTENU LE DIPLOME  
d'habilitation à diriger des recherches**

BECKER	M.	DANES	F.	GHIBAUDO	G.	MULLER	J.
BINDER	Z.	DEROO	D.	HAMAR	S.	NGUYEN TRONG	B.
CHASSERY	J.M.	DIARD	J.P.	HAMAR	R.	NIEZ	J.J.
CHOLLET	J.P.	DION	J.M.	LACHENAL	D.	PASTUREL	A.
COEY	J.	DUGARD	L.	LADET	P.	PLA	F.
COLINET	C.	DURAND	M.	LATOMBE	C.	ROGNON	J.P.
COMMAULT	C.	DURAND	R.	LE HUY	H.	ROUGER	J.
CORNUEJOLS	G.	GALERIE	A.	LE GORREC	B.	TCHUENTE	M.
COULOMB	J.L.	GAUTHIER	J.P.	MADAR	R.	VINCENT	H.
COURNIL	M.	GENIL	S.	MEUNIER	G.	YAVARI	A.R.
DALARD	F.						

**CHERCHEURS DU C.N.R.S.**

DIRECTEURS DE RECHERCHE CLASSE 0

LANDAU	Ioan
NAYROLLES	Bernard

DIRECTEURS DE RECHERCHE 1ère CLASSE

ANSARA	Ibrahim	KRAKOWIAK	Sacha
CARRE	René	LEPROVOST	Christian
FRUCHARD	Robert	VACHAUD	Georges
HOPFINGER	Emile	VERJUS	Jean-Pierre
JORRAND	Philippe		

DIRECTEURS DE RECHERCHE 2ème CLASSE

ALEMANY	Antoine	JOD	Jean-Charles
ALLIBERT	Colette	KAMARINOS	Georges
ALLIBERT	Michel	KLEITZ	Michel
ARMAND	Michel	KOFMAN	Walter
AUDIER	Marc	LEJEUNE	Gérard
BERNARD	Claude	MADAR	Roland
BINDER	Gilbert	MERMET	Jean
BONNET	Roland	MICHEL	Jean-Marie
BORNARD	Guy	MEUNIER	Jacques
CAILLER	Marcel	PEUZIN	Jean-Claude
CALMET	Jacques	PIAU	Monique
CHATILLON	Christian	RENOUARD	Dominique
CLERMONT	Jean-Robert	SENATEUR	Jean-Pierre
COURTOIS	Bernard	SIFAKIS	Joseph
DAVID	René	SIMON	Jean-Paul
DION	Jean-Michel	SUERY	Michel
DRIOLE	Jean	TEODOSIU	Christian
DURAND	Robert	VAUCLIN	Michel
ESCUДИER	Pierre	VENNEREAU	Pierre
EUSTATHOPOULOS	Nicolas	WACK	Bernard
GARNIER	Marcel	YONNET	Jean-Paul
GUELIN	Pierre		

.../...

**PERSONNALITES AGREEES A TITRE PERMANENT A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE**  
 ( DECISION DU CONSEIL SCIENTIFIQUE )

<u>ENSEEG</u>	HAMMOU MARTIN-GARIN SARRAZIN SIMON	Abdelkader Régina Pierre Jean-Paul
<u>ENSERG</u>	BOREL	Joseph
<u>ENSIEG</u>	DESCHIZEAUX GLANGEAUD PERARD REINISCH	Pierre François Jacques Raymond
<u>ENSHMG</u>	ROWE	Alain
<u>ENSIMAG</u>	COURTIN	Jacques
<u>C.E.N.G</u>	CADET COEURE DELHAYE DUPUY JOUVE NICOLAU NIFENECKER PERROUD PEUZIN TAIEB VINCENDON	Jean Philippe Jean-Marc Michel Hubert Yvan Hervé Paul Jean-Claude Maurice Marc
	Laboratoire extérieurs :	
<u>C.N.E.T.</u>	DEVINE GERBER MERCKEL PAULEAU	Rodericq Roland Gérard Yves

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

*Ce travail a été réalisé au sein du Département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne dirigé par Monsieur le Professeur SOUSTELLE à qui j'exprime toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il a toujours témoignée à mon égard.*

*Il n'est pas possible en quelques mots de parler de la compétence et de la disponibilité de Monsieur COURNIL, Directeur de cette thèse, qui a su constamment créer entre nous un climat agréable et propice à de fructueux échanges.*

*Je remercie vivement Monsieur le Professeur BARRET de l'Université de DIJON et Monsieur le Professeur MURAT de l'Institut National des Sciences Appliquées de LYON qui ont bien voulu examiner ce mémoire en tant que rapporteurs.*

*Que Monsieur le Professeur BONNETAIN de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de GRENOBLE et Monsieur RIVECCIE de la Société KODAK PATHE reçoivent ici l'expression de mes sincères remerciements pour leur participation à ce jury.*

*J'ai une reconnaissance toute particulière pour Mademoiselle BERNE : le soin et la disponibilité dont elle a fait preuve dans la dactylographie de cette thèse m'ont été d'une aide précieuse.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements pour ceux qui ont apporté leur indispensable contribution à l'élaboration de ce travail ; je citerai à ce sujet Mesdames AVONDO, GIBERT, SAYET et Messieurs BONNEFOY, JOUFFREY, MARCHAND de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de SAINT-ETIENNE et Madame DUBOIS de l'Institut National des Sciences Appliquées de LYON.*

*Une atmosphère plaisante est un élément évidemment nécessaire au quotidien d'un thésard : Messieurs DAVILLER, DAUZAT, MASY et TOURNIER y ont, entre autres, notablement contribué : qu'ils en soient ici profondément remerciés.*





# SOMMAIRE

	Page
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 :</b>	
<b>Etude bibliographique du phénomène de précipitation en solution aqueuse</b>	<b>3</b>
<b>I. Germination primaire</b>	<b>5</b>
1.1.) Introduction	
1.2.) Germination primaire homogène	
1.3.) Germination primaire hétérogène	
<b>II. Croissance cristalline</b>	<b>14</b>
2.1.) Forme d'équilibre d'un cristal	
2.2.) Rugosité d'interface	
2.3.) Considérations générales sur la vitesse de croissance des faces d'un cristal	
2.4.) Topographie d'une surface cristalline	
2.5.) Principales théories cinétiques	
2.6.) Théorie cinématique	
2.7.) Aspects morphologiques	
2.8.) Influence des impuretés	
<b>III. Germination secondaire</b>	<b>39</b>
3.1.) Introduction	
3.2.) Différents types de mécanismes	
3.3.) Importance relative des différents mécanismes	
3.4.) Cristaux d'ensemencement	
3.5.) Cristaux secondaires	
3.6.) Influence des impuretés	
3.7.) Germination secondaire dans les cristalliseurs industriels	
<b>IV. Cas particulier de l'orthophosphate monopotassique (<math>\text{KH}_2\text{PO}_4</math>) ou KDP</b>	<b>44</b>
4.1.) Généralités	
4.2.) Germination primaire	
4.3.) Croissance sans impureté	
4.4.) Croissance avec impuretés	
4.5.) Germination secondaire	
<b>Chapitre 2 :</b>	
<b>Techniques expérimentales et modes opératoires</b>	<b>49</b>
<b>I. Description des techniques expérimentales utilisées</b>	<b>51</b>
1.1.) Méthodes cinétiques	
1.2.) Méthodes d'observation	
1.3.) Méthodes d'analyse	

<b>II. Modes opératoires et montages</b>	<b>56</b>
2.1.) Cinétiques de précipitation par conductimétrie électrique et turbidimétrie	
2.2.) Cinétiques de précipitation par granulométrie laser	
2.3.) Cinétiques de précipitation par microcalorimétrie	
2.4.) Techniques d'observation et d'analyse : modes opératoires	
 <b>Chapitre 3 :</b>	
<b>Influence de l'impureté aluminium sur la germination primaire du KDP</b>	<b>61</b>
<b>I. Caractérisation de la germination primaire</b>	<b>63</b>
<b>II. Résultats expérimentaux</b>	<b>64</b>
2.1.) Solution stagnante	
2.2.) Solution agitée	
<b>III. Interprétation des résultats et conclusions</b>	<b>71</b>
3.1.) Résultats généraux	
3.2.) Difficultés dans l'utilisation de la période d'induction	
3.3.) Effets des impuretés	
<b>IV. Essai de modélisation thermodynamique de l'influence des impuretés sur la germination primaire</b>	<b>73</b>
 <b>Chapitre 4 :</b>	
<b>Croissance des cristaux de KDP issus d'un processus de germination primaire</b>	<b>77</b>
<b>I. Introduction</b>	<b>79</b>
<b>II. Détermination expérimentale d'une vitesse de croissance linéaire</b>	<b>79</b>
<b>III. Détermination expérimentale de la loi de croissance</b>	<b>83</b>
3.1.) Présentation des différentes lois théoriques vérifiées	
3.2.) Corrélation avec une loi de germination bidimensionnelle	
3.3.) Corrélation avec une loi de transport ou de type BCF	
3.4.) Vérification de la loi BCF parabolique à l'aide de considérations sur la taille des cristaux	
<b>IV. Conclusion partielle</b>	<b>92</b>

<b>Chapitre 5 :</b>	
<b>Croissance des cristaux de KDP en présence de l'impureté aluminium</b>	<b>95</b>
<b>I. Cinétique de croissance</b>	<b>97</b>
1.1.) Microcalorimétrie	
1.2.) Conductimétrie	
<b>II. Examen morphologique de la croissance de cristaux soumis à l'influence de l'impureté aluminium</b>	<b>104</b>
<b>III. Analyse des cristaux</b>	<b>108</b>
3.1.) Dosage des chlorures par chromatographie ionique	
3.2.) Dosage de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie d'absorption atomique et spectrométrie d'émission plasma	
3.3.) Spectrométrie de masse d'ions secondaires	
<b>IV. Interprétation des résultats et discussion</b>	<b>114</b>
4.1.) Récapitulatif des résultats	
4.2.) Rôle des impuretés dans la croissance du KDP	
4.3.) Interprétation des résultats à l'aide de modèles théoriques	
 <b>Chapitre 6 :</b>	
<b>Germination secondaire du KDP</b>	<b>135</b>
<b>I. Mise en évidence</b>	<b>137</b>
1.1.) Description des cristaux d'ensemencement	
1.2.) Création de cristaux secondaires par simple mise en suspension des cristaux d'ensemencement	
1.3.) Suivi d'une cinétique de précipitation en milieu agité par conductimétrie et turbidimétrie	
1.4.) Suivi d'une cinétique de précipitation en milieu agité par granulométrie laser	
1.5.) Conclusions sur l'utilisation des méthodes de suivi en continu	
1.6.) Remarques concernant le signal de turbidité	
<b>II. Influence de différents paramètres sur la germination secondaire</b>	<b>148</b>
2.1.) Influence du type de cristaux d'ensemencement	
2.2.) Influence de la sursaturation initiale	
2.3.) Influence du nombre de cristaux d'ensemencement ou de l'aire totale de l'ensemencement	
2.4.) Influence des conditions hydrodynamiques	
2.5.) Influence de particules de silice dans une solution sursaturée de KDP	
2.6.) Conclusions partielles	
<b>III. Détermination de la vitesse de germination secondaire</b>	<b>168</b>
3.1.) Utilisation des spectres granulométriques	
3.2.) Utilisation du signal de turbidité	

<b>IV. Influence de l'impureté aluminium sur la germination secondaire du KDP</b>	<b>182</b>
4.1.) Impuretés d'aluminium présentes dans la solution	
4.2.) Impuretés d'aluminium contenues dans les cristaux d'ensemencement	
 <b>Conclusion</b>	 <b>193</b>
 <b>Annexe A</b> <b>Rugosité d'interface</b>	  <b>195</b>
 <b>Annexe B</b> <b>Turbidité</b>	  <b>203</b>
 <b>Références bibliographiques</b>	  <b>205</b>

# INTRODUCTION

La cristallisation en solution constitue un procédé important dans les opérations industrielles des industries chimiques et parachimiques. Le choix des valeurs des paramètres d'action est effectué en fonction des qualités recherchées du produit et de sa vitesse de cristallisation. L'ensemble des processus de la cristallogénèse reste souvent méconnu à l'échelle élémentaire ce qui entraîne parfois un surcoût de production qu'une étude plus approfondie des mécanismes permettrait au moins partiellement d'éviter. La présence d'impuretés minérales dissoutes et non contrôlées dans les cristalliseurs industriels peut ainsi être très pénalisante tout en étant difficile à empêcher.

Ces impuretés peuvent provenir notamment des matières premières utilisées. Les conséquences qui en découlent sont quelquefois considérables : la cristallisation est plus lente, les cristaux obtenus ont des morphologies et des états de surface différents. Nous nous sommes proposés comme démarche de parvenir à une meilleure connaissance de l'influence des impuretés dans l'ensemble des processus de cristallisation d'un composé particulier.

La cristallisation en solution est en fait constituée de trois processus : la germination primaire qui aboutit à la création de cristaux à partir d'une phase liquide sursaturée, la germination secondaire qui permet l'apparition de cristaux grâce à la présence en suspension de cristaux de la substance à cristalliser, et la croissance cristalline.

Notre approche se veut intermédiaire entre celle du génie chimique et celle de la croissance cristalline ; notre système expérimental est en effet simplement un réacteur fermé d'une centaine de centimètres cube contenant une solution sursaturée dans laquelle nous suivrons l'évolution de la précipitation. De plus la croissance des cristaux sera analysée à partir de résultats globaux et non pas à partir de mesures sur des faces cristallines précises.

Nous avons choisi un composé dont la cristallisation en solution aqueuse est facile à obtenir et largement étudiée : l'orthophosphate monopotassique (KDP). Nous avons utilisé comme impureté de l'aluminium dont l'influence sur la croissance du KDP est connue pour être particulièrement nette. L'impureté est introduite sous forme d'un ajout de chlorure d'aluminium.

Nous n'avons pas cherché à obtenir des données quantitatives : nous nous sommes souvent limités à l'aspect qualitatif car dans le domaine de la cristallisation les résultats dépendent d'un grand nombre de paramètres parmi lesquels les conditions hydrodynamiques jouent un rôle fondamental. Nous devons signaler que nous nous sommes généralement volontairement restreints aux aspects physico-chimiques de la cristallisation sans aborder l'aspect hydrodynamique. Nous nous sommes efforcés de réaliser une étude suffisamment générale pour que les principales conclusions puissent être transposables à d'autres systèmes.

Le chapitre 1 est constitué par une étude bibliographique dont la part importante s'explique par le nombre de processus intervenant dans la cristallisation ainsi que par la diversité des approches. Les différentes techniques expérimentales ainsi que les modes opératoires correspondants sont présentés dans le chapitre 2.

Pour étudier la germination secondaire, il est nécessaire de bien connaître d'abord la germination primaire et la croissance du KDP afin de savoir distinguer les deux types de germination et de pouvoir analyser le comportement des cristaux d'ensemencement à la base de la germination secondaire.

On examinera donc dans le chapitre 3 l'influence de l'aluminium sur la germination primaire du KDP. Ensuite le chapitre 4 permettra de déterminer expérimentalement le mécanisme de croissance du KDP en absence d'impureté. Enfin on envisagera dans le chapitre 5 le rôle de l'aluminium dans la croissance du KDP à travers une étude expérimentale qui sera suivie d'une modélisation.

La germination secondaire reste un phénomène très mal connu dans ses mécanismes. Dans le chapitre 6 nous essayerons ainsi d'en approfondir la connaissance avant d'examiner si l'aluminium a une influence réelle sur la germination secondaire et si c'est le cas de quelle manière elle s'exerce.

## **CHAPITRE 1 :**

### **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DU PHENOMENE DE PRECIPITATION EN SOLUTION AQUEUSE**

Les processus de la cristallisation industrielle comprennent essentiellement les phénomènes de germinations primaire et secondaire ainsi que de croissance.

Dans un premier temps nous allons aborder les théories thermodynamiques et cinétiques de la germination primaire homogène. Les rares interprétations relatives au rôle des impuretés seront citées.

Ensuite après une rapide évocation de la notion de rugosité d'interface, les principaux mécanismes de la croissance cristalline seront étudiés. L'aspect morphologique sera également envisagé. Les modèles d'influence des impuretés sur la croissance seront présentés.

La germination secondaire sera alors examinée suivant les mécanismes producteurs de cristaux secondaires. Certains aspects particuliers seront relatés : nature des cristaux d'ensemencement, croissance des cristaux secondaires et rôle des impuretés.

Enfin, dans une dernière partie cette étude des trois processus sera reprise dans le cas particulier de l'orthophosphate monopotassique en se préoccupant plus particulièrement de l'influence des impuretés.





# I. GERMINATION PRIMAIRE

## 1.1.) INTRODUCTION

La germination est un processus particulier se traduisant par l'apparition dans un système d'une nouvelle phase condensée. Les germes de cette nouvelle phase prennent naissance au sein d'une phase du système d'origine ou à la surface. On appellera croissance le développement de ces germes jusqu'à l'état massif. Il s'agit alors d'un processus différent.

On distinguera plusieurs types de germination. La germination primaire a lieu à partir d'une phase initialement exempte d'éléments de la phase à apparaître. Elle se divise en germination homogène où la nouvelle phase se forme au sein de l'ancienne, et en germination hétérogène où les germes se développent sur divers substrats n'appartenant pas à la nouvelle phase.

## 1.2.) GERMINATION PRIMAIRE HOMOGENE

### 1.2.1.) Aspects expérimentaux de la germination primaire homogène en solution aqueuse

La germination nécessite l'établissement d'une sursaturation. Plusieurs solutions existent : pour des composés peu solubles, on effectue un mélange de deux solutions contenant chacune un ou plusieurs ion (s) commun (s) au solide à précipiter. Pour des composés solubles ou très solubles, on réalise le refroidissement d'une solution saturée. On observe classiquement des courbes montrant l'influence de la sursaturation sur la vitesse de germination du type de la figure 1.1.

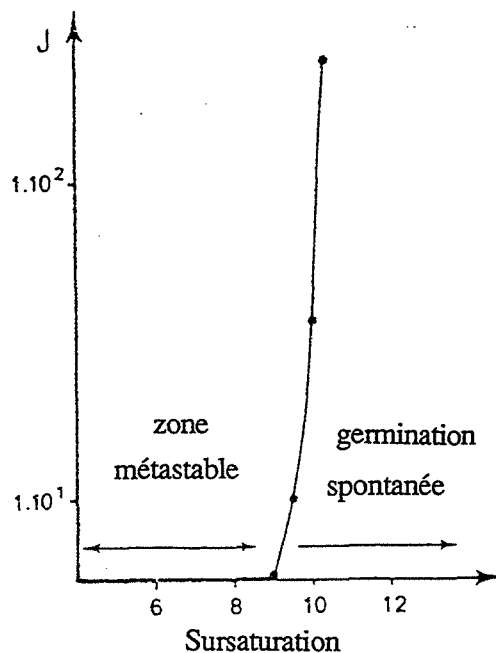


Figure 1.1 : Influence de la sursaturation sur la vitesse de germination primaire.

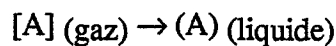
Ainsi tant que la sursaturation est trop faible, la vitesse de germination peut être insuffisante pour donner effectivement des germes : on parle alors improprement de zone de métastabilité ; dans ce domaine, une solution peut rester à l'état sursaturé indéfiniment.

On observe le plus souvent après l'établissement d'une sursaturation, une période de latence ou période d'induction où aucune germination n'est détectable. En fait la période d'induction dépend de la sensibilité de l'appareillage utilisé pour détecter le changement de phase. Des méthodes très sensibles donneront une période d'induction plus courte. En effet, il faut comprendre que la fin de la période d'induction correspond au moment où le germe a atteint une certaine taille. Elle dépend donc de la vitesse de croissance également.

On peut aussi signaler qu'il existe une irreproductibilité importante dans la germination primaire homogène, notamment dans la valeur de la période d'induction.

### 1.2.2.) Approche thermodynamique

Le modèle de VOLMER [1] constitue une base essentielle. Il se propose de rendre compte de la condensation d'une vapeur. On envisage la transformation suivante :



$\Delta G$  est la variation d'enthalpie libre molaire de la transformation si on néglige le travail de variation de surface. Mais à cette échelle microscopique ce travail n'est plus négligeable. Dans ces conditions, la variation d'enthalpie libre  $\Delta G_n$  accompagnant la formation d'une gouttelette de  $n$  moles liquides à partir de  $n$  moles gazeuses, est donnée par la relation :

$$\Delta G_n = n\Delta G + \gamma s$$

où  $\gamma s$  représente le terme énergétique de surface ( $\gamma$  est la tension interfaciale et  $s$  la surface extérieure d'une goutte formée de  $n$  moles). Pour une goutte sphérique,  $s$  est proportionnelle à  $n^{2/3}$  ;  $\Delta G_n$  est finalement égal à :

$$\Delta G_n = n\Delta G + (36 \pi V_m^2)^{1/3} \gamma n^{2/3}$$

où  $V_m$  représente le volume molaire. Bien entendu, cette relation n'a de sens que pour une vapeur sursaturée ( $\Delta G$  négatif) : sinon la transformation n'est pas envisageable. La courbe  $\Delta G_n(n)$  (Figure 1.2) est donc plus une courbe de croissance d'une gouttelette liquide qu'une courbe de germination. En effet, la transformation est supposée réalisée. D'après VOLMER, seuls les germes ayant un nombre de moles supérieur ou égal à  $n_c$  sont stables et peuvent avoir une croissance spontanée car dans ce cas  $d\Delta G_n/dn$  est négatif.

VOLMER en déduit que le germe critique est un germe de  $n_c$  moles car il correspond à la plus petite goutte de liquide susceptible de se former et de croître. Tout germe de taille inférieure est appelé à disparaître. La variation d'enthalpie libre correspondant à la formation d'une gouttelette de  $n_c$  moles est donnée par :

$$n_c = \left( \frac{2\gamma}{3 |\Delta G|} \right)^3 \quad 36 \pi V_m^2 \quad \text{donc} \quad \Delta G_c = \frac{16\gamma^3 \pi V_m}{3 |\Delta G|^2}$$

Cette analyse est contestée [2] ; en effet, elle repose sur la création à priori d'un tel germe critique qui n'est pas réellement justifiée théoriquement.  $\Delta G_c$  étant positif, on fait appel à des perturbations énergétiques ou fluctuations thermiques locales qui portent momentanément la variation d'enthalpie libre à un niveau égal ou supérieur à  $\Delta G_c$ . Par contre pour  $n$  supérieur à  $n'$ , la formation

du germe est spontanée ainsi que sa croissance. La valeur de  $n'$  correspondrait donc mieux à la notion de germe critique.

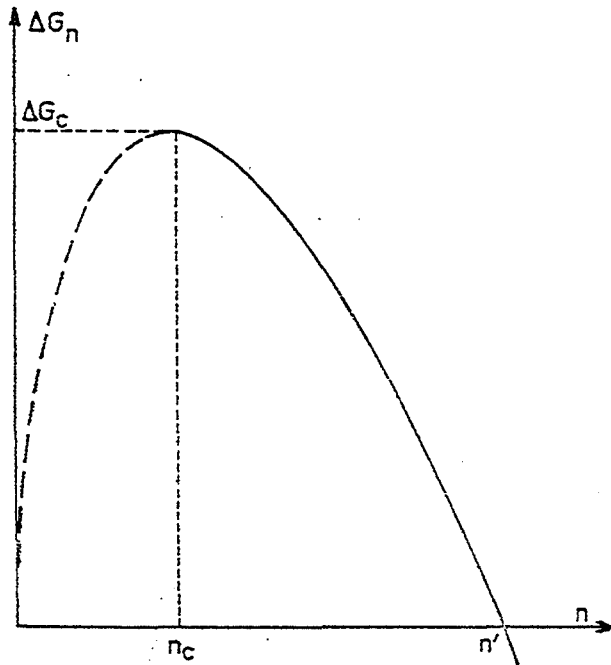


Figure 1.2 : Variation de  $\Delta G_n$  en fonction du nombre de moles gazeuses.

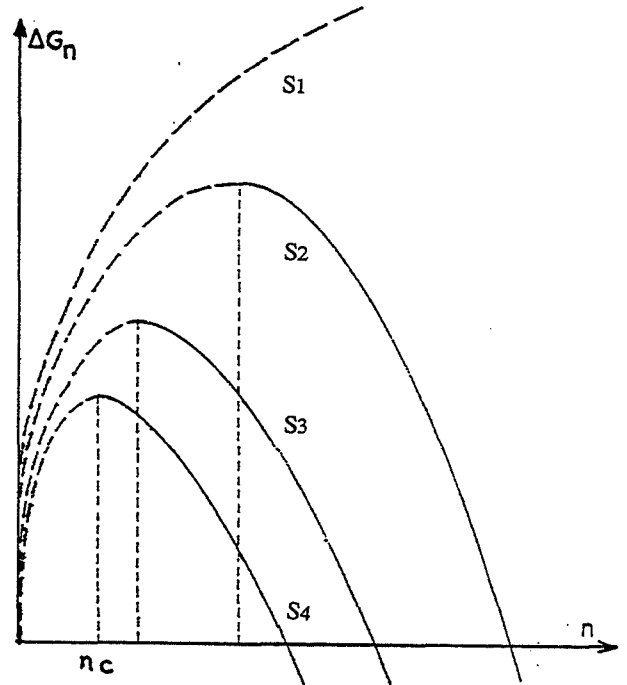
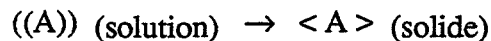


Figure 1.3 : Variation de  $\Delta G_n$  en fonction du nombre de moles de soluté pour différentes sursaturations ( $S_4 > S_3 > S_2 > S_1$ ).

Le modèle de VOLMER est adaptable au cas de la précipitation d'une phase solide au sein d'une solution sursaturée. On considère la transformation :



Pour une solution idéale, la variation d'enthalpie libre molaire est :

$$\Delta G = RT \ln \frac{x}{x_0}$$

où  $x$  et  $x_0$  sont respectivement les fractions molaires en soluté A d'une solution quelconque et d'une solution saturée.

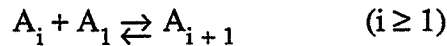
Le calcul est similaire au cas d'une vapeur sursaturée. L'interprétation des courbes reste la même (Figure 1.3 où  $S = x/x_0$ ) ; on remarque que si la sursaturation augmente,  $n_c$  diminue : ceci est à rapprocher du fait expérimental bien connu qu'une phase solide apparaît d'autant plus facilement que la sursaturation est importante.

La dimension du germe de VOLMER est souvent donnée par la relation :

$$r_c = \frac{2\gamma V_m}{RT \sigma}$$

Cette valeur de rayon critique s'obtient en supposant une solution idéale de sursaturation relative  $\sigma$  suffisamment faible pour que  $\ln(\sigma + 1)$  soit équivalent à  $\sigma$ .

Une modélisation récente des solutions sursaturées a apporté un nouvel éclairage sur l'aspect thermodynamique de la germination [3]. Les solutions sursaturées sont décrites à l'aide du modèle des solutions associées [4]. La germination est considérée comme une suite de réactions de type :



Un calcul de l'enthalpie libre  $G$  de ces solutions est entrepris avec à la fois une formulation discrète et une formulation continue du système considéré comme fermé.  $M$  est la taille maximale des embryons à un instant donné au cours de la germination. Le système va évoluer à  $M$  croissant. On va donc étudier en fonction de  $M$ , une "vitesse d'association"  $-\partial G(M)/\partial M$ .

Une expression analytique de cette grandeur montre qu'elle est toujours positive donc que  $G$  décroît de façon monotone tout au long du processus d'association. On en déduit que le phénomène de germination est spontané : aucune énergie d'activation n'est nécessaire à tous les degrés d'association du système. La figure 1.4 montre l'évolution de  $-\partial G(M)/\partial M$  (assimilable à une affinité chimique) en fonction de  $M$ .

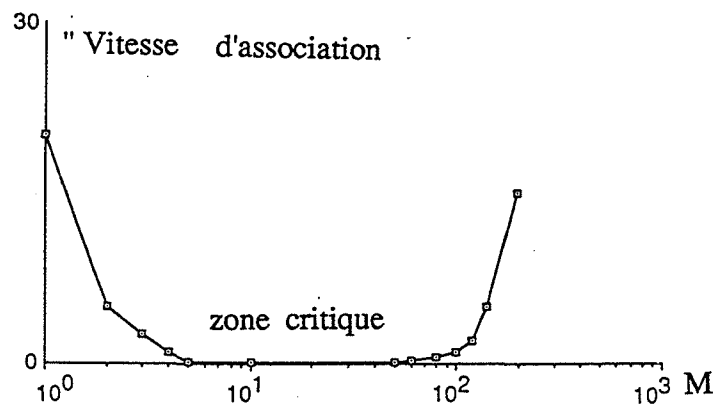


Figure 1.4 : Evolution de la "vitesse d'association" en fonction de la taille maximale des embryons (d'après [3]).

Un système avec initialement une solution de monomères évolue rapidement au début puis voit sa vitesse d'association diminuer dans une zone critique qui apparaît comme un goulet d'étranglement. Cette zone peut correspondre aux périodes d'induction observées expérimentalement. A la sortie de cette zone, la vitesse augmente de nouveau rapidement.

Le germe critique se définit comme la taille  $i$  correspondant au minimum en fraction molaire  $x_i$ . Si l'association est toujours thermodynamiquement favorable, la vitesse d'évolution de  $A_i$  à  $A_{i+1}$  est fonction de  $A_i$ . Si  $x_i$  est minimale, on comprend que la vitesse sera très faible à ce moment ce

qui pourrait constituer la cause des périodes d'induction. De même, on peut penser qu'une faible sursaturation initiale ( $x_A$  faible) sera inefficace pour permettre l'apparition de la germination. La figure 1.5 rend bien compte de ces aspects.

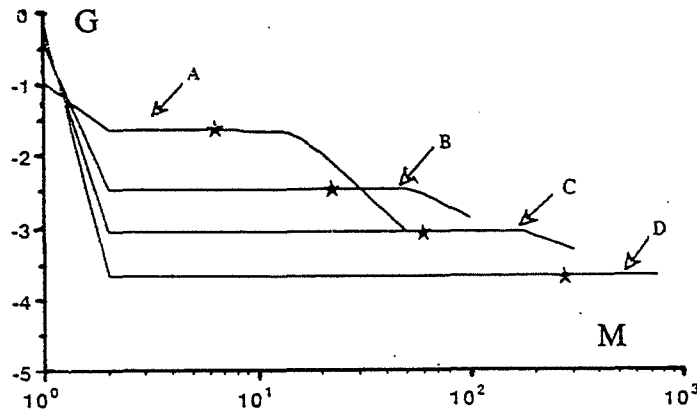


Figure 1.5 : Evolution de  $G$  en fonction de  $M$  pour différentes sursaturations (A :  $S = 30$  ; B :  $S = 10$  ; C :  $S = 5$  ; D :  $S = 2,5$ ) (d'après [3]).

D'autres études thermodynamiques ont été réalisées ; on peut citer les travaux de LOTHE et POUND [5] à base de thermodynamique statistique et ceux de SUNDQUIST et ORIANI [6] utilisant la décomposition spinodale. Les études thermodynamiques de la germination considèrent souvent la tension interfaciale comme indépendante du rayon de courbure du germe alors qu'elle est déterminée macroscopiquement pour une interface plan. Une revue des différentes corrections existant suivant la nature des interfaces a été réalisée [7].

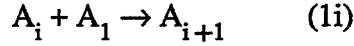
Avant d'aborder les études cinétiques relatives à la germination, on signalera que le terme d'embryon est réservé à des entités dont la taille est inférieure à celle d'un germe critique, le terme de germe s'employant pour des tailles supérieures.

### 1.2.3.) Approche cinétique

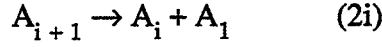
VOLMER [1] assimile  $\Delta G_C$  à une énergie d'activation et en déduit une loi cinétique de germination de la forme :

$$J = K_1 \exp (-\Delta G_C/RT)$$

où le terme constant  $K_1$  n'est pas explicité. Cette relation ne prend pas en compte les différentes étapes de formation des germes. Les travaux de BECKER-DÖRING [8] marquent le réel départ d'une théorie cinétique ; ils ont été suivis par ceux de NIELSEN [9], ZETTLEMOYER [10], KATZ [11,12]. Les différents modèles supposent tous l'existence dans un milieu sursaturé d'une solution d'embryons  $A_i$  de molécules, atomes ou ions où  $A_1$  désigne l'entité mère. Les différents i-mères évoluent essentiellement en incorporant ou en libérant un monomère selon les processus suivants :



$$i \geq 1$$



La germination est donc conçue comme un processus pas à pas : cette idée est renforcée par des calculs sur les fréquences de collisions [9]. La connaissance des constantes de vitesse de ces étapes est suffisante pour résoudre complètement le système, une fois les conditions initiales données. Si les constantes cinétiques  $f_i$  des étapes (1i) sont plus faciles à estimer, notamment à l'aide des théories de collisions, les constantes cinétiques  $b_i$  des étapes (2i) posent un problème insoluble.

On note  $J_i$  le nombre de  $i$ -mères se transformant en  $i + 1$  mères par unité de temps (on regroupe les réactions (1i) et (2i) en une même réaction réversible). On obtient :

$$\frac{dn_i}{dt} = J_{i-1} - J_i \quad \text{et} \quad J_i = f_i n_i - b_{i+1} n_{i+1}$$

où  $n_i$  représente le nombre de  $i$ -mères à l'instant  $t$ . Il est possible de déterminer les différentes concentrations des  $i$ -mères par une méthode numérique ainsi que la vitesse de germination  $J$ . Il faut se référer à un état stationnaire (égalité des  $J_i$ ) et considérer comme constante la concentration en monomères. La plus grande valeur de  $i$  doit être assez importante pour que la concentration correspondante soit nulle. Analytiquement comme  $b_i$  pose un problème de détermination, on tourne la difficulté en imaginant un état d'équilibre hypothétique du système (n'existant pas dans le cas de phases sursaturées) appelé "équilibre contraint". Les flux  $J_i$  sont alors nuls pour les nombres de  $i$ -mères de cet équilibre.

On en tire :

$$f_i n_i^e - b_{i+1} n_{i+1}^e = 0$$

soit :

$$b_{i+1} = \frac{f_i n_i^e}{n_{i+1}^e}$$

On en déduit  $J_i$  :

$$J_i = f_i n_i^e \left[ \frac{n_i}{n_i^e} - \frac{n_{i+1}}{n_{i+1}^e} \right]$$

On étend ce raisonnement à tous les  $i$ -mères et on obtient :

$$\sum_1^M J_i / f_i n_i^e = \frac{n_1}{n_1^e} - \frac{n_M}{n_M^e}$$

M est arbitraire mais doit être choisi suffisamment grand pour que  $n_M/n_M^e$  soit négligeable. Une autre approximation est généralement utilisée : elle consiste à attribuer la valeur de "l'équilibre contraint" au nombre réel de monomères.

En supposant atteint un quasi état stationnaire sur les nombres de i-mères, les termes  $J_i$  sont alors égaux et s'identifient à J que l'on considère comme la vitesse de germination :

$$J = \frac{1}{\sum_1^M 1/f_i n_i^e}$$

Les valeurs de  $n_i^e$  ne sont pas connues expérimentalement. On les relie habituellement par hypothèse à l'énergie libre de changement de phase  $\Delta G_i$  :

$$n_i^e = N_0 \exp \left[ \Delta G_i / K_B \cdot T \right]$$

avec :

$$\Delta G_i = \sigma a(i) - i \Delta \mu \quad \text{et} \quad N_0 = n_1^e$$

$\sigma$  représente la tension superficielle,  $a(i)$  l'aire d'un i-mère et  $\Delta \mu$  la différence de potentiel chimique entre les deux phases. On remarquera que J a une expression comportant à la fois des termes thermodynamiques ( $n_i^e$ ) et cinétiques ( $f_i$ ).

KATZ [11,12] propose un raisonnement où "l'équilibre contraint" n'est plus nécessaire. Il établit une distribution de taille des embryons à l'état stationnaire à partir de la distribution à l'équilibre véritable de la vapeur avec la phase liquide. Cette dernière distribution peut être en principe déterminée à partir de l'expérience. L'expression de J obtenue est d'une forme similaire à celle donnée plus haut. KATZ a étendu cette étude aux systèmes concentrés, ce qui est le cas des solutions sursaturées de sels à la solubilité importante. Dans ce cas, les interactions entre les unités de soluté ne sont plus négligeables devant les interactions solvant-soluté. Les coefficients de dissociation  $b_i$  deviennent alors fonction de la sursaturation.

Des expressions plus simples de J ont pu être données ; ZELDOVICH [13], à l'aide d'une formulation continue, et NIELSEN [9] parviennent à des expressions de la forme de VOLMER en suivant une approche cinétique classique. Avec notamment l'hypothèse simplificatrice que les coefficients de dissociation  $b_i$  sont indépendants de la taille du i-mère, NIELSEN obtient :

$$J = K \exp (-\Delta G_c / K_B \cdot T)$$

où K est un terme préexponentiel de l'ordre de  $10^{30}$ . On constate expérimentalement que sur de petits intervalles de sursaturation, la relation suivante est vérifiée :

$$J = K_n (S - 1)^n$$

où  $K_n$  est une constante sur l'intervalle. Cette loi à caractère empirique est en raison de sa simplicité la plus employée concernant les systèmes solide-liquide. La puissance n ne doit pas être assimilée à un ordre de réaction car la germination n'est pas une réaction chimique d'ordre défini. NIELSEN attribue à n la signification physique d'être le nombre d'unités constituant le germe critique. En fonction du composé des valeurs expérimentales de n allant de 2 à 20 ont été constatées.



J étant le nombre de germes formés par unité de temps et de volume, l'auteur fait remarquer que  $1/J$  est assimilable, statistiquement, à une période d'induction.

#### **1.2.4.) Récents développements expérimentaux concernant la structure des solutions sursaturées**

On a vu que la théorie thermodynamique de la germination fait état de l'existence d'embryons en solution sursaturée. Des études récentes menées à l'aide de la spectroscopie RAMAN démontrent l'existence de ces entités dans le cas de solutions de nitrates de sodium [14] et de potassium [15] et de phosphate d'ammonium dihydrogène [16]. Quand on augmente la concentration d'une solution sous-saturée, on observe une décroissance de l'intensité du pic des ions hydratés et corrélativement une augmentation de l'intensité des pics correspondant à des paires d'ions et à des agrégats. A la saturation, on ne retrouve presque pas d'ions hydratés isolés mais presque uniquement des espèces associées. Cette variation se poursuit en zone de sursaturation.

Le passage d'une solution sous-saturée à une solution sursaturée correspond donc à une association des ions hydratés sans qu'il existe toutefois de discontinuité pour la saturation. L'observation d'une chute du coefficient de diffusion pour des solutions de chlorures de potassium et de sodium quand on dépasse la valeur de saturation, permet de renforcer l'idée qu'une solution sursaturée se caractérise par une augmentation du degré d'association [17].

#### **1.2.5.) Influence de l'histoire des solutions sur la germination primaire homogène**

L'histoire de la solution est déterminée par l'ensemble des traitements auxquels on soumet la solution avant germination. Comme l'a fait GOHAR [18], on peut distinguer la préhistoire de la solution (rapport solvant-solide et granulométrie du solide pour la préparation d'une solution saturée, degré de filtration de cette solution) et l'histoire de la solution (traitements thermiques de la solution saturée : température et durée de surchauffe, vitesse de refroidissement pour l'atteinte de la sursaturation).

L'étude de la période d'induction a montré qu'elle augmentait en cas d'augmentation du rapport solvant-solide [18], du broyage du solide initial [18], de la température [19] et de la durée [18] de la surchauffe. Ces données sont souvent interprétées à l'aide de raisonnements sur l'évolution en taille des populations d'embryons après ces traitements [18]. On observe également une augmentation de la période d'induction en cas de filtration de la solution saturée [19].

Deux hypothèses sont formulées : la première se réfère à la survie de microcristaux à des températures où leur dissolution devrait être probable au vu de la loi de GIBBS-KELVIN qui indique que la solubilité des cristaux augmente sensiblement lorsque leur taille diminue. Ces microcristaux seraient les "premiers" germes. La seconde hypothèse évoque la présence de particules étrangères qui agiraient comme support de germination : on entre ici dans le domaine de la germination primaire hétérogène que nous évoquerons plus tard.

#### **1.2.6.) Influence des impuretés solubles sur la germination primaire homogène des solutions**

Les impuretés ont trois effets principaux : elle diminuent la vitesse de germination, elles augmentent la période d'induction et elles rendent le processus de germination encore plus irréproductible. Peu d'interprétations de ces phénomènes sont trouvés dans la littérature : de plus dans beaucoup de travaux, les auteurs attribuent aux impuretés un effet sur la germination primaire alors qu'il s'agit plutôt d'une influence sur la croissance.

La seule véritable interprétation repose sur l'adsorption d'impuretés sur les embryons ou les germes [20]. Il s'ensuivrait une diminution de la tension interfaciale qui entraînerait une diminution

du rayon du germe critique. La germination serait donc plus facile. BOISTELLE conclut que, comme l'influence sur la germination est toujours néfaste, il doit suffire de quelques impuretés pour bloquer certains sites du germe avant que l'effet sur la tension interfaciale soit sensible. On peut remarquer que d'après certains [21], en cas d'adsorption d'impuretés, la tension interfaciale peut aussi bien diminuer qu'augmenter ; dans ce dernier cas, les phénomènes observés sont ceux prédits par la théorie. En marge de ces études, on peut citer un modèle de condensation d'un liquide binaire à partir d'une phase vapeur qui représente un cas limite d'impuretés [22].

Pour terminer, on peut signaler des travaux sur les solutions de nitrate de potassium [15] ayant montré que la présence de l'ion chromique diminuerait la proportion d'agrégats dans les solutions sursaturées, ce qui permettrait de comprendre les effets inhibiteurs des impuretés sur la germination primaire.

### 1.3.) GERMINATION PRIMAIRE HETEROGENE

A faible sursaturation, la germination primaire homogène a une vitesse très faible voire même n'a pas lieu. On a vu au 1.2.5. que l'absence de filtration pourrait faciliter la germination. Des particules étrangères solides introduites lors de la préparation, de manière non contrôlée, peuvent persister dans la solution sursaturée si elles ne se dissolvent pas à ces températures. On pense également que le cristalliseur et l'agitateur, s'ils sont en verre, peuvent donner des particules de verre qui s'en détachent lors du processus.

L'ensemble de ces corps étrangers constitue le support sur lequel s'effectue la germination hétérogène. Le germe qui apparaît ne se développe plus au sein de la solution mais sur un support : il se crée donc sur une interface et il ne possède plus la symétrie sphérique (Figure 1.6).

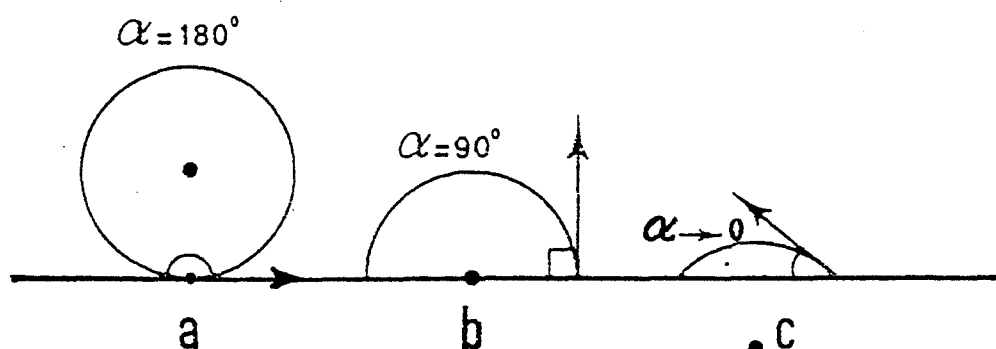


Figure 1.6 : Germination primaire hétérogène : notion d'angle de raccordement à la paroi.

Les théories attribuent au germe une forme de calotte sphérique adhérent à une paroi quelconque (particule en suspension, paroi de réacteur) ; par un raisonnement analogue à celui de VOLMER, on montre que l'enthalpie libre de formation du germe critique dépend de l'angle  $\alpha$  de raccordement à la paroi par une loi du type :

$$\Delta G_{n_{\text{hétérogène}}} = \Delta G_{n_{\text{homogène}}} \cdot F(\alpha)$$

avec :

$$F(\alpha) = 0,25 \left[ 2 + \cos \alpha \right] \left[ 1 - \cos \alpha \right]^2$$

Le rayon critique est alors :

$$r_c \text{ hétérogène} = r_c \text{ homogène} \cdot \sin \alpha$$

Les fonctions  $F(\alpha)$  et  $\sin \alpha$  étant inférieures à l'unité quelque soit  $\alpha$ , on peut donc dire que la présence d'une paroi favorise la germination car à la fois, le rayon du germe critique et l'enthalpie libre nécessaire à sa formation diminuent. On comprend donc que la germination hétérogène apparaîtra à des sursaturations plus faibles que celles autorisées pour la germination homogène.

Les modèles cinétiques de germination hétérogène donnent pour la plupart des lois assez empiriques (linéaire, exponentielle ou en puissance) fonction du nombre de sites de germination hétérogène [23].

## II. CROISSANCE CRISTALLINE

### 2.1.) FORME D'EQUILIBRE D'UN CRISTAL

GIBBS donna le premier la description de la forme d'équilibre d'un cristal basée sur des critères thermodynamiques. L'énergie libre totale d'un cristal est la somme des énergies libres du volume, de la surface, des arêtes et des sommets. GIBBS montra que la contribution des arêtes et des sommets est négligeable sauf pour des cristaux extrêmement petits ; la contribution relative de l'énergie libre de surface décroît quand les dimensions du cristal augmentent. Si on considère des cristaux de même volume, la forme d'équilibre est celle pour laquelle l'énergie libre de la surface totale a sa valeur minimale.

La condition de GIBBS va donc s'écrire :

$$\sum_i \gamma_i \cdot A_i \quad \text{est minimale.}$$

$\gamma_i$  et  $A_i$  sont respectivement l'énergie libre de surface par unité d'aire et l'aire de la face, la sommation étant prise sur toutes les faces du cristal.

Cette condition a permis de conduire au théorème de WULFF : quand un cristal est dans sa forme d'équilibre, il existe à l'intérieur un point dont les distances perpendiculaires  $h_i$  à toutes les faces  $i$  sont proportionnelles à leurs énergies libres de surface spécifique, c'est-à-dire :

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \dots = \frac{\gamma_i}{h_i}$$

Dans le cas particulier d'une sphère,  $\gamma_i$  est une constante. Cette relation dérive en fait de la relation de OSTWALD-FREUNDLICH appliquée ici à un polyèdre. Ce théorème ne peut s'appliquer en fait que pour déterminer la forme de très petits cristaux car les facteurs cinétiques qui seront évoqués par la suite, ont une influence dominante sur la forme des cristaux au cours de leur croissance.

### 2.2.) RUGOSITE D'INTERFACE

L'interface peut être définie au premier abord comme la zone marquant la séparation entre les différentes phases entrant en jeu dans la croissance cristalline ; quelle que soit l'interface considérée

(solide-liquide, gaz-solide), sa connaissance est un préalable indispensable à l'étude de la croissance cristalline. STRANSKI dès 1932 évoqua l'existence de faces lisses et de faces rugueuses. Depuis, de nombreuses études ont mis en évidence la notion de rugosité d'interface à partir de la mécanique statistique.

Les études se sont attachées à décrire la topographie de l'interface à l'échelle atomique.

- Le plus ancien modèle est celui de BURTON et CABRERA [24,25]. Ils considèrent une interface à une couche où deux états sont possibles : fluide ou solide (Figure 1.7). A l'aide d'un modèle de ISING bidimensionnel et des travaux de ONSAGER [26], ils parviennent à exprimer la rugosité de l'interface en fonction de la température : ils trouvent une singularité pour une température dénommée température de transition au-dessus de laquelle l'interface sera rugueuse et en-dessous de laquelle il sera lisse.

Le modèle de JACKSON [27] décrit une interface à une couche en faisant intervenir la nature du milieu fluide. On retrouve la même notion de température critique. Les modèles de MUTAFTSCHIEV [28] et TEMKIN [29] sont des modèles autorisant l'interface à se développer respectivement sur deux couches et une infinité de couches (Figure 1.7). En plus de la notion de transition de rugosité pour une température critique, les auteurs remarquent qu'il existe quelle que soit la température, une sursaturation critique du milieu fluide pour laquelle l'interface est de type rugueux. Des simulations numériques [30,31] ont permis de vérifier l'ensemble de ces conclusions à partir de modèles "Solid On Solid".

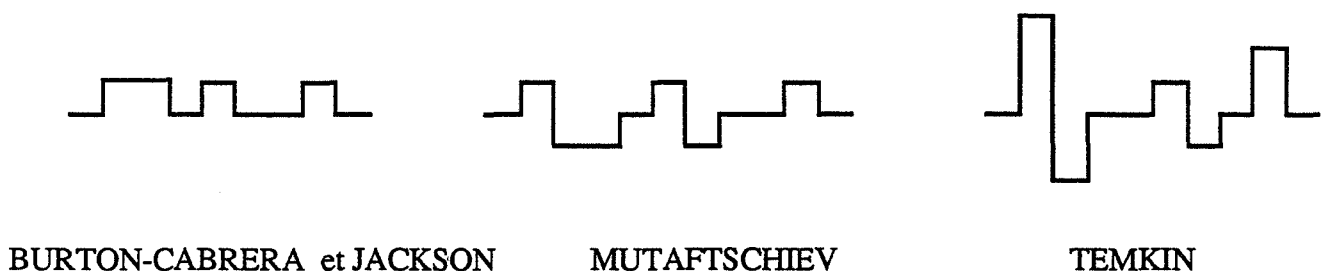


Figure 1.7 : Vue en coupe des interfaces suivant différents modèles.

- La notion de transition de rugosité si elle est parfois ambiguë dans sa signification physique est très importante dans les applications qui en découlent dans la croissance cristalline. On a notamment relié l'énergie libre d'une marche cristalline à la température : une diminution brutale de cette énergie libre se produit à une température dite de transition [30,32]. Au-dessus de cette température, l'énergie libre de la marche étant nulle, l'interface est donc rugueuse.
- Pour plus de détails concernant les travaux sur la rugosité d'interface, on se référera à l'ANNEXE A.

### 2.3.) CONSIDERATIONS GENERALES SUR LA VITESSE DE CROISSANCE DES FACES D'UN CRISTAL

On peut facilement faire le lien entre la vitesse de croissance d'une face et la nature de son interface. Si on considère la coupe d'un interface lisse, toute unité de croissance qui va s'adsorber formera une liaison d'énergie  $W$ . Dans le cas d'un interface rugueux (Figure 1.8) une unité de croissance pourra également s'adsorber sur des sites de même type mais aussi sur des sites A et B où

elle établira des liaisons d'énergie totale  $2W$  et  $3W$ . On comprend donc qu'une unité de croissance aura une probabilité de se désorber plus faible.

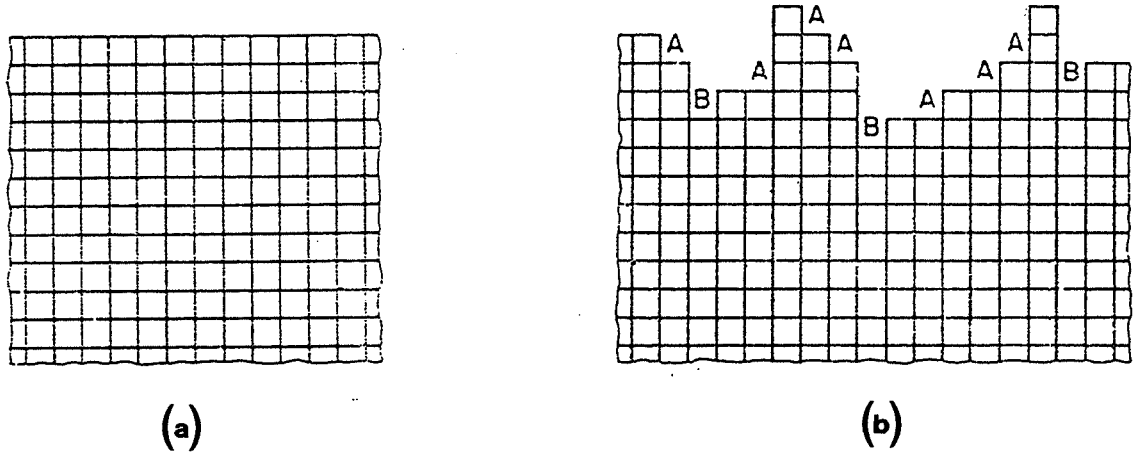


Figure 1.8 : Coupes d'interfaces lisse (a) et rugueux (b) d'une face cristalline.

La théorie de HARTMAN-PERDOK [33] ou théorie PBC (Periodic Bond Chain) permet une distinction entre les différentes faces cristallines, et donc interfaces, en se basant sur la structure interne et des considérations énergétiques.

Ils établissent le graphe du cristal dont les points sont les unités de croissance du cristal (atomes, ions, molécules) et les droites les liaisons entre ces unités. Ils cherchent alors les chaînes PBC qui sont des chaînes de liaisons fortes ininterrompues à l'intérieur du graphe et qui ont la périodicité de la structure. On entend ici par liaison forte seulement les liaisons aux plus proches voisins qui se sont formées pendant la cristallisation entre les unités de croissance (attractions coulombiennes, forces de Van Der Waals, liaisons hydrogènes).

On établit par l'intermédiaire de réseaux connectés, la classification suivante des faces cristallines : faces F contenant deux ou plus chaînes PBC, faces S contenant seulement une chaîne PBC et faces K n'en contenant aucune. La figure 1.9 permet de visualiser la différence entre les faces F et S. Dans cette théorie, la température de cristallisation n'est jamais prise en compte.

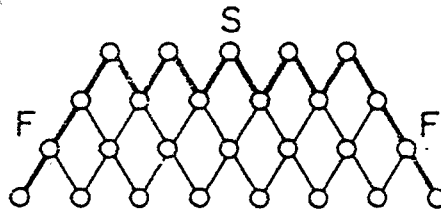


Figure 1.9 : Schématisation de la différence entre les faces F et S dans une section du cristal. Les cercles correspondent aux chaînes PBC et les traits aux liaisons fortes qui relient ces chaînes.

On utilise généralement le schéma de la figure 1.10 pour représenter les trois types de faces F, S et K qui composent le cristal. Les faces F (flat) sont des faces presque totalement planes à l'échelle microscopique, les faces S (stepped) sont formées de marches ou de gradins séparant des éléments de faces planes et les faces K (kinked) ont une structure superficielle très irrégulière. On retrouve dans cette distinction de F à K celle des interfaces de lisses à rugueux.

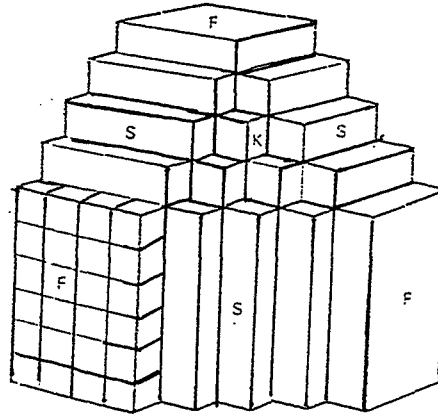


Figure 1.10 : Faces F, S et K d'un cristal.

Il est utile de définir l'énergie d'interaction  $Eslice_{hkl}$  entre les unités de croissance situées dans une même tranche structurale, parallèle à la face  $(hkl)$  et dont l'épaisseur est la distance réticulaire. L'énergie d'attachement  $Eatt_{hkl}$  perpendiculairement à cette tranche, est définie par :

$$Eatt_{hkl} + Eslice_{hkl} = Ecr_{hkl}$$

où  $Ecr$  est l'énergie de cristallisation. Dans leur théorie HARTMAN et PERDOK [33] font l'hypothèse que les faces avec une forte valeur de  $Eatt$  et donc une faible de  $Eslice$  auront une croissance plus rapide que celles en ayant une faible. Les faces F ayant une faible énergie  $Eslice$  auront ainsi une croissance lente par rapport aux faces S et plus encore par rapport aux faces K.

#### 2.4.) TOPOGRAPHIE D'UNE SURFACE CRISTALLINE

Le schéma suivant (Figure 1.11) permet de regrouper les différents éléments de la topographie d'une surface comportant des marches. Celles-ci s'étendent latéralement sur toute la surface et sont limitées par des arêtes. La marche a une dimension d'ordre atomique. Elle possède le long de son arête différents décrochements appelés kinks.

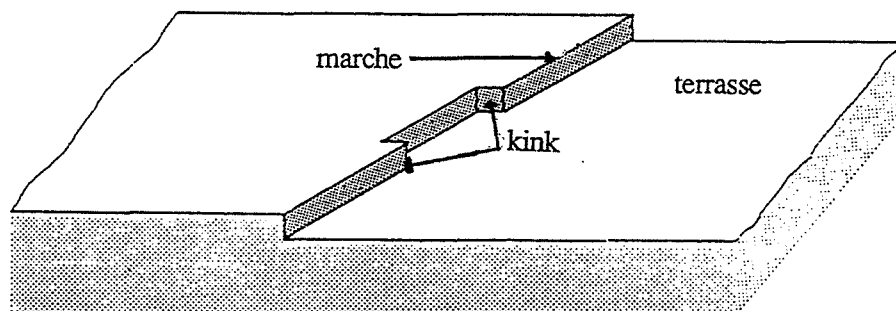


Figure 1.11: Schéma de la topographie de la surface cristalline.

Une unité de croissance qui atteint cette position formera trois liaisons avec le cristal : les positions kinks sont ainsi privilégiées dans la croissance cristalline et constituent les sites où s'effectue l'intégration au réseau. La concentration des kinks à la surface d'un cristal sera donc un facteur très important de la vitesse de la croissance. FRENKEL [34] et BCF [25] proposent un calcul de la distance  $X_0$  entre deux kinks. Ils obtiennent pour une marche rectiligne :

$$X_0 = \frac{1}{2} a \left[ \exp (w/K_B T) + 2 \right]$$

où  $a$  est l'espace interatomique et  $w$  l'énergie requise pour former un kink.

Dans le cas d'une marche de direction (11) sur une face (111) d'un cristal cubique centré, on arrive environ à la valeur de un kink pour dix sites.

## 2.5.) PRINCIPALES THEORIES CINETIQUES

### 2.5.1.) Généralités

L'objectif de cette étude est de permettre le calcul de la vitesse de croissance linéaire  $R$  d'une face d'un cristal dans une direction normale au plan de la face : c'est la vitesse de croissance de la face.

L'étude de la rugosité de surface permet de distinguer les mécanismes. Les surfaces rugueuses seront le siège d'une croissance dite normale ou continue : tous les sites de la surface sont des sites où une unité de croissance qui s'adsorbe aura une grande probabilité de s'intégrer au réseau en raison du nombre de liaisons latérales important qui s'établit. Les surfaces lisses vont nécessiter la formation de marches afin qu'une croissance dite latérale ou par couches se développe. En effet, dans ce cas, l'existence des kinks permet l'intégration au réseau des unités adsorbées. Si la présence des kinks à une marche est acquise même à l'équilibre par le seul rôle des fluctuations thermiques, on a vu que l'existence des marches dépendait fortement de la température ou de la sursaturation, l'énergie de formation étant très grande (voir ANNEXE A).

La croissance des interfaces lisses s'effectue soit par la germination d'un germe bidimensionnel, soit par l'existence de dislocation vis présentes dans le cristal. Les deux mécanismes produisent des marches, seule change leur origine. Le premier s'établit pour des sursaturations relativement fortes et devient négligeable pour de faibles sursaturations. Les vitesses de croissance observées étant plus élevées qu'elles auraient dû être, cela a permis la découverte du second mécanisme.

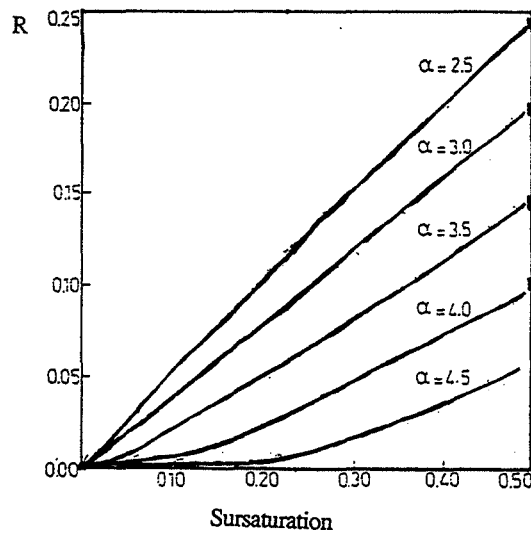


Figure 1.12 : Influence de la sursaturation sur la vitesse de croissance linéaire pour différentes valeurs du facteur de rugosité (d'après [35]).

Une première approche des mécanismes nous est donnée par les simulations. La figure 1.12 présente les résultats d'une simulation [35] montrant l'évolution de la vitesse de croissance  $R$  en fonction de la sursaturation pour différentes valeurs du facteur de rugosité (voir ANNEXE A): la rugosité est faible si  $\alpha$  est supérieur à 3,2 et inversement. On a une vitesse de croissance du premier ordre par rapport à la sursaturation si  $\alpha$  est inférieur à 3,2 alors qu'elle ne l'est plus si  $\alpha$  est supérieur à 3,2 à faible sursaturation. Une valeur de  $\alpha$  inférieure à 3,2 entrainera, quelle que soit la sursaturation, une croissance continue alors que dans le cas contraire le mécanisme de croissance sera fonction de la sursaturation employée.

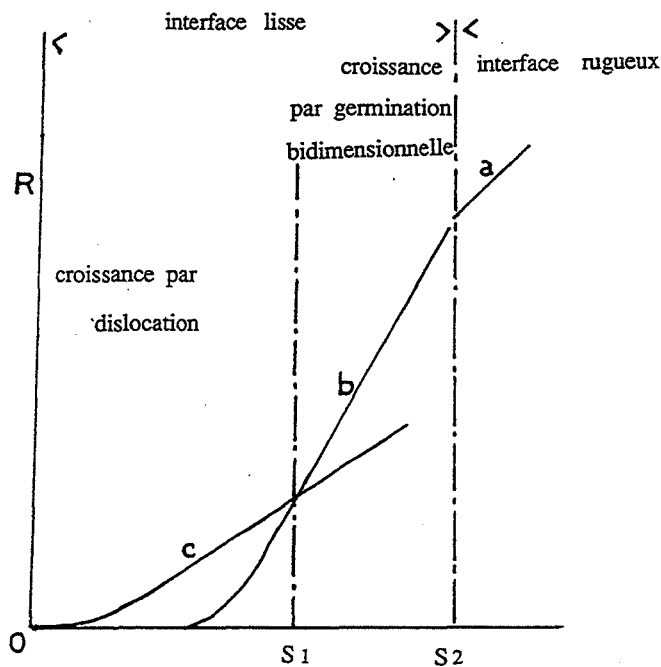


Figure 1.13 : Schéma représentant les différents mécanismes de la croissance cristalline (d'après [36]).



SUNAGAWA [36] propose un schéma (Figure 1.13) permettant de clarifier les relations existant entre les trois grands types de mécanismes. On se place dans le cas d'une surface lisse du point de vue du facteur de rugosité, suivant [28] et [29] ; il existe néanmoins une sursaturation au-dessus de laquelle la surface est rugueuse et est le siège d'une croissance continue. On trouve une deuxième valeur de sursaturation importante qui est la limite de prédominance des mécanismes de croissance par germe bidimensionnel ou par dislocation vis.

Chaque mécanisme est en fait constitué d'une suite d'étapes élémentaires ; quand deux mécanismes auront lieu simultanément (par exemple germination bidimensionnelle et croissance par dislocation) c'est le mécanisme le plus rapide qui déterminera la vitesse de croissance. Par ailleurs, pour un mécanisme donné, c'est l'étape la plus lente qui contrôlera la vitesse de croissance. Les différentes étapes sont dans l'ordre (Figure 1.14) :

- 1) Transport de l'unité de croissance près du cristal
- 2) Diffusion à travers une couche limite
- 3) et 3') Adsorption et désorption à la surface du cristal
- 4) Diffusion à la surface vers une marche
- 5) Diffusion le long de la marche vers un kink
- 6) Intégration au réseau

Pendant ce processus, les unités de croissance qui sont souvent liées au solvant par diverses interactions subissent des désolvations partielles ou totales. De plus des réactions de surface mettant en jeu des ions peuvent avoir lieu. Le terme d'unité de croissance peut représenter une molécule (cas le plus rare), un atome ou un ion.

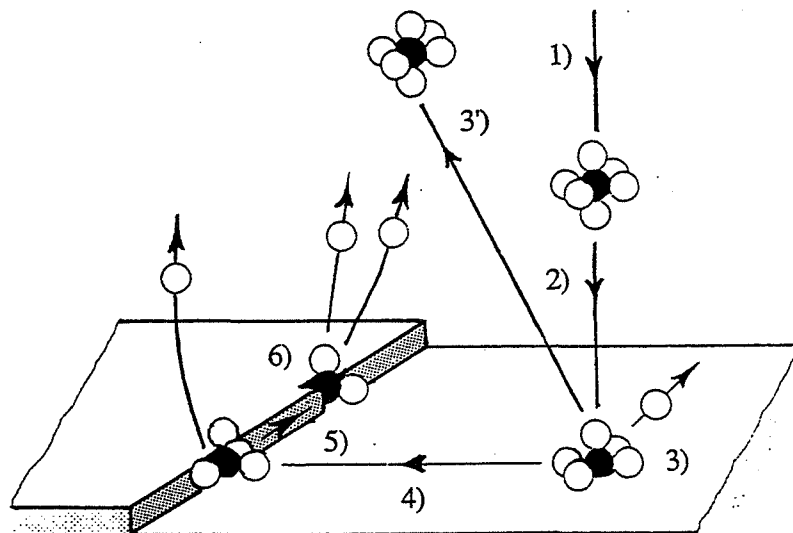


Figure 1.14 : Schéma représentant les différentes étapes cinétiques de la croissance cristalline (d'après [37]).

Dans ce qui suivra, on ne s'attachera pas à déterminer précisément l'unité de croissance. Les différentes théories de mécanisme que nous allons décrire ne prendront souvent en compte que quelques unes des étapes élémentaires citées plus haut. On examinera ensuite plus en détail certaines

de ces étapes. L'influence des transferts thermiques ne sera pas évoquée ici ; en effet dans le cas d'une croissance en solution, leur rôle peut être négligé.

### 2.5.2.) Mécanismes principaux

La démarche classique de la cinétique hétérogène qui est d'envisager une à une les étapes limitantes n'est plus envisageable. Les théories cinétiques de la croissance cristalline sont intimement liées à la morphologie des interfaces. Cette morphologie est à la fois paramètre de la cinétique (facteur d'action dans la théorie BCF [25]) mais aussi conséquence de cette cinétique (germination bidimensionnelle).

#### 2.5.2.1.) Mécanisme de croissance continue

Si la surface est considérée comme idéalement rugueuse, chaque site peut être considéré comme un site potentiel de croissance. Les étapes 4) et 5) n'ont pas lieu d'être prises en compte. Les travaux de WILSON [38] et FRENKEL [39] sur les bains fondus prennent en considération uniquement l'arrivée et le départ des unités de croissance de la surface. On peut écrire la vitesse de croissance  $R$  :

$$R = R_A \exp \left[ - Q_A / K_B T \right] - R_D \exp \left[ - Q_D / K_B T \right]$$

$Q_A$  est assimilé à une énergie d'activation de diffusion dans la phase fluide et  $Q_D$  à une énergie d'activation de départ du cristal. Ils vérifient la relation :

$$Q_D = Q_A + L$$

où  $L$  est la chaleur latente de transition de phase. Si la croissance s'effectue près de la température d'équilibre  $T_e$ , les termes préexponentiels gardant leur valeur d'équilibre ( $R_A^0$  et  $R_D^0$ ), on obtient la relation suivante :

$$R = R_A \exp \left[ - Q_A / K_B T \right] \cdot \frac{L \cdot \Delta T}{K_B T_e T}$$

où  $\Delta T$  est l'écart à l'équilibre, en supposant que  $L \Delta T / K_B T T_e \ll 1$ .

Cette expression montre que la vitesse de croissance est du premier ordre par rapport à la surfusion. Le principal reproche à cette étude est de ne prendre absolument pas en compte la topographie de la surface. Les simulations de croissance cristalline [31] permettent d'y remédier. La surface est décrite comme dans l'ANNEXE A et si  $K_i^+$  et  $K_i^-$  sont respectivement les probabilités de création et d'annihilation d'une cellule solide, on peut écrire :

$$\frac{K_i^+}{K_i^-} = \exp \left[ 2 (i - 2) w + \Delta \mu / K_B T \right]$$

où  $\Delta \mu$  est la sursaturation et  $i$  ( $0 \leq i \leq 4$ ) le nombre de voisins latéraux d'une cellule du cristal. Dans le cas d'une surface rugueuse, on obtient aussi une vitesse de croissance du premier ordre par rapport à  $\Delta \mu$ . Si on prend en compte la diffusion à la surface du cristal le même type de variation est obtenu mais la vitesse est plus élevée car une unité de croissance autorisée à se déplacer à

la surface aura une probabilité plus grande de rejoindre une position kink ( $i = 2$ ) pour s'intégrer au réseau.

#### 2.5.2.2.) Mécanisme de germination bidimensionnelle

C'est le premier mécanisme connu de croissance sur une surface cristalline supposée parfaitement lisse. Ce mécanisme explique à la fois la formation de marches et leur développement. Il implique, similairement à la germination tridimensionnelle, la formation d'un germe bidimensionnel surcritique c'est-à-dire supérieur à une taille critique. Ce germe se forme par l'association des unités adsorbées en surface. On l'assimile à un cylindre de rayon  $r$  et de hauteur  $a$  égale à celle de l'unité de croissance. Il est composé d'unités de croissance formant un îlot monocouche. La variation totale d'énergie libre  $\Delta G(r)$  accompagnant la formation d'un tel germe est :

$$\Delta G(r) = 2\pi r a \gamma + \pi r^2 a \Delta G_V$$

où  $\gamma$  est la tension interfaciale et  $\Delta G_V$  la variation d'énergie libre par unité de volume.

On peut déduire de ces relations la valeur de  $r_c$  le rayon critique à partir duquel les germes devenus surcritiques vont se mettre à croître alors que les autres vont tendre à disparaître. On obtient en supposant une solution idéale et une faible sursaturation :

$$r_c = \frac{\gamma V_m}{RT\sigma} \quad (1.1)$$

et on en déduit la valeur  $\Delta G(r_c)$  :

$$\Delta G(r_c) = \frac{\pi a^2 \gamma V_m}{RT\sigma}$$

où  $V_m$  est le volume molaire et  $\sigma$  la sursaturation relative.

On remarque que  $r_c$  est la moitié du rayon du germe critique tridimensionnel. Ce calcul exige de considérer la tension interfaciale indépendante du rayon de courbure du germe alors qu'elle est déterminée macroscopiquement pour un interface plan. Même pour des germes de seulement quelques diamètres moléculaires, il a été montré [40] que la correction nécessaire pouvait être négligée.

Le germe surcritique va s'étendre à la surface du cristal par l'intermédiaire de la marche constituée par le bord du germe. Plusieurs mécanismes peuvent alors s'établir, ceux-ci dépendant de la vitesse de germination par rapport à la vitesse de propagation de la marche.

Le cas le plus simple se déroule lorsque la période entre deux formations consécutives de germes est beaucoup plus grande que le temps nécessaire au recouvrement par la marche de toute la surface. Par conséquent, ce mécanisme n'aura lieu que pour de faibles sursaturations. C'est le mécanisme de croissance mononucléaire monocouche. Si on appelle  $J$ , la vitesse de germination par unité d'aire et  $A$  l'aire de la face, la vitesse de croissance  $R$  de la face s'écrit :

$$R = aJA$$

La croissance est donc seulement gouvernée par la vitesse de germination. La théorie fut développée notamment par STRANSKI [41] et BECKER-DÖRING [8] ; on obtient la relation :

$$J = n_s \cdot \Delta_2^* \cdot \Gamma_2 \exp \left[ -\Delta G(r_c)/K_B T \right] \quad \text{avec } \Gamma_2 = \left( \frac{\Delta G(r_c)}{4\pi K_B T n_c^2} \right)^{1/2}$$

où  $n_s$  est la concentration en unités de croissance individuelles adsorbées,  $\Delta_2^*$  la vitesse d'incorporation des unités de croissance à la marche du germe critique,  $\Gamma_2$  le facteur de ZELDOVICH et  $n_c$  le nombre d'unités de croissance contenu par le germe critique. Comme  $\Delta G(r_c)$  et  $n_c$  diminuent rapidement, la germination sera d'autant plus rapide que la sursaturation augmentera. Après recouvrement de la face, une nouvelle germination est nécessaire pour entretenir sa croissance.

Sauf en cas de surfaces extrêmement petites, un mécanisme de croissance polynucléaire va s'implanter. Avant qu'un premier germe surcritique ait recouvert la face, d'autres de ces germes vont apparaître et s'étendre pour finalement entrer en contact (croissance polynucléaire monocouche). Si la sursaturation augmente encore, on assistera au développement de germes surcritiques sur des couches inférieures encore incomplètement recouvertes (croissance polynucléaire polycouche). Plusieurs modèles de croissance polynucléaire monocouche ont été établis [42], [43], [44]. On obtient :

$$R = \left( \frac{\pi K_B T}{h} \right) \left( \frac{\gamma}{K_B T} \right)^2 \left( \frac{a}{S^2} \right) \exp \left( \frac{-U_e}{K_B T} \right) \exp \left( -\pi \gamma^2 v \frac{a}{K_B T^2} \ln(1+S) \right)$$

où  $h$  est la constante de PLANCK,  $v$  le volume d'une molécule de soluté,  $S$  la sursaturation et  $U_e$  l'énergie d'activation pour l'intégration au germe d'une unité de croissance [42].

La deuxième expression est tirée des travaux de HILLIG [43] sur les bains fondus et adaptée par NIELSEN [44] au cas des solutions :

$$R = k_e S^{7/6} (S - 1)^{2/3} [\ln S]^{1/6} \exp(-K_e / \ln S) \quad (1.2)$$

où :

$$K_e = \pi a^4 \gamma^2 / 3 (K_B T)^2$$

et :

$$k_e = 2 a v_{in} (K_{ad} C_e V_m)^{4/3} \cdot \exp(-a^2 \cdot \gamma / K_B T)$$

$K_{ad}$  représente la constante d'équilibre d'adsorption,  $C_e$  la concentration d'équilibre et  $v_{in}$  la fréquence d'intégration au germe. Les principales critiques qu'on puisse formuler à l'égard des modèles de germinations bidimensionnelles sont d'abord de mettre en jeu des paramètres difficilement estimables mais surtout de ne pas tenir compte d'étapes telles que la diffusion en solution et la diffusion en surface. Les simulations ont montré une tendance à une augmentation de la vitesse de croissance si la diffusion en surface des unités entre en compte [31]. Les raisonnements qualitatifs [25] sur cette influence s'ils vont dans le même sens, ne sont toutefois pas capables d'expliquer les croissances observées pour des sursaturations relatives inférieures à 1 % en phase vapeur.

### 2.5.2.3.) La théorie BCF [ 25] et ses dérivées

#### 2.5.2.3.1.) Introduction :

C'est la plus connue des théories de croissance cristalline .

Les marches tirent leur origine d'une dislocation vis (vecteur de glissement parallèle à l'axe de la dislocation). Celle-ci rencontre la surface du cristal au point d'émergence. Une marche apparaît donc avec une hauteur à peu près monoatomique. Comme les unités de croissance adsorbées diffusent vers la surface, la marche avance et ne peut cependant jamais compléter une couche puisque la surface supérieure est une rampe de spirale.

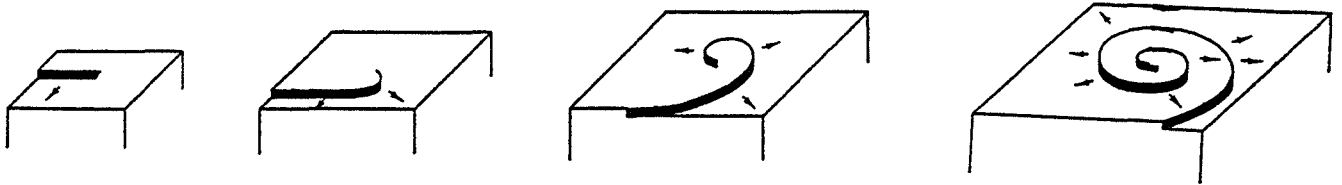


Figure 1.15 : Schéma du développement d'une spirale issue d'une dislocation vis (d'après [37]).

Comme le montre la figure 1.15, la marche s'enroule sur elle-même en une spirale dont le centre est le point d'émergence de la dislocation. L'aire de surface augmente tandis que la face croît suivant une normale à elle-même de manière continue et illimitée sans qu'il y ait une nécessité de formation de nouvelles couches par germination bidimensionnelle.

La théorie BCF a été primitivement établie pour une croissance en phase vapeur avant d'être adaptée à la croissance en solution. Deux chemins réactionnels parallèles sont envisagés :

- a) étapes 1), 2), 3), 3') avec un site d'adsorption de type kink et 6)
  - b) étapes 1), 2), 3), 3') avec un site d'adsorption sur une terrasse, 4), 5) et 6).
- en phase gazeuse, le transport des unités de croissance vers le cristal n'est jamais limitant mais le nombre de marches étant faible (il y a peu de sites d'adsorption de type kink par rapport à ceux disponibles sur les terrasses), le mécanisme b) comprenant la diffusion en surface des unités de croissance adsorbées sur les terrasses vers les marches et le long de celles-ci sera le mécanisme qui contribuera le plus à la croissance : le mécanisme b) est choisi dans la théorie BCF en phase vapeur
  - en solution, le solvant constitue un obstacle à la diffusion des unités de croissance vers le cristal : cette étape peut donc avoir une vitesse du même ordre que celle de la diffusion en surface vers les marches et le long de celles-ci. Le mécanisme a) qui ne comprend qu'une seule de ces étapes lentes (diffusion en solution) sera d'après la théorie BCF le mécanisme essentiel de la croissance en solution.

La théorie BCF considère donc l'ensemble des étapes élémentaires ; c'est à ce titre la théorie la plus générale de croissance cristalline.

### 2.5.2.3.2.) Théorie BCF en phase vapeur

On a vu que les étapes 1) et 2) étaient rapides. Le nombre de kinks étant suffisamment important, l'étape 5) est aussi rapide. Si on admet que l'intégration au réseau s'effectue facilement, l'étape de diffusion en surface devient donc l'étape limitante.

La concentration d'unités de croissance le long d'une marche sera donc égale à la valeur d'équilibre  $n_{se}$ . De même si on considère que la phase vapeur n'offre pas de résistance à la diffusion, on aura loin d'une marche, une concentration  $n_l$  égale à la concentration de la phase vapeur. Un gradient de concentration se développe autour de la marche.

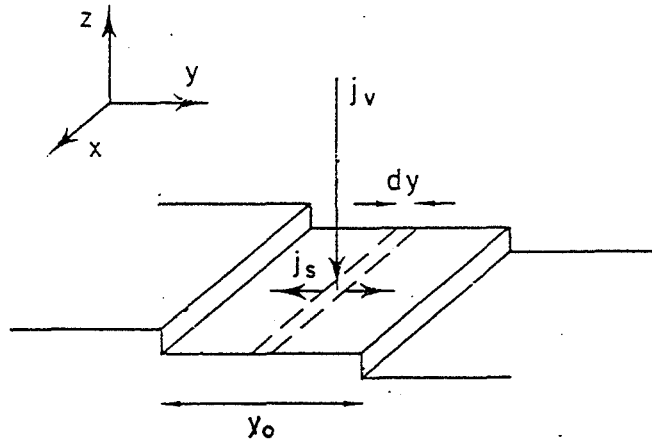


Figure 1.16 : Représentation des flux de matière intervenant dans la théorie BCF.

La géométrie considérée est représentée sur la figure 1.16. Les marches sont considérées comme parallèles et sans interaction car elles sont très éloignées et stationnaires.  $y_0$  est la distance entre deux marches. On justifie la dernière hypothèse en considérant que la diffusion isotrope en surface est beaucoup plus rapide que la vitesse de croissance de la marche elle-même. Enfin le coefficient de diffusion en surface  $D_s$  sera considéré comme indépendant de la concentration ce qui restreint le calcul à des sursaturations pas trop élevées. A l'état stationnaire, le flux en direction de la surface  $j_v$  et le flux superficiel  $j_s$  sont reliés par le bilan matière :

$$\frac{dj_s(y)}{dy} - j_v = 0$$

On écrit :

$$j_s = - D_s \frac{dn_s}{dy}$$

et :

$$j_v = \frac{n_l}{\tau} - \frac{n_s(y)}{\tau}$$

On reconnaît la loi de FICK pour  $j_s$ .  $j_v$  est la vitesse globale d'adsorption.

$n_s(y)$  est la concentration en surface et  $\tau$  le temps de résidence moyen d'une unité à la surface.  
On relie  $\tau$  à  $X_s$  la longueur moyenne de diffusion par :

$$\tau = X_s^2 / D_s$$

On pose :

$$\sigma_s = \frac{n_s(y) - n_{se}}{n_{se}}, \quad \sigma = \frac{n_l - n_{se}}{n_{se}}, \quad \psi = \sigma - \sigma_s$$

On obtient après calcul à partir du bilan matière, la relation :

$$X_s^2 \cdot \frac{d^2 \psi}{dy^2} = \psi$$

On en tire :

$$\psi = A \exp (y/X_s) + B \exp (-y/X_s)$$

On choisit comme origine un point équidistant de deux marches successives et on écrit la condition aux limites sur les marches :

$$\psi = \beta \sigma \text{ pour } y = \pm y_0/2$$

où  $\beta$  est une constante égale strictement à 1 si l'équilibre est effectif sur les marches et inférieure à 1 s'il ne l'est pas.

On obtient alors :

$$\psi = \beta \sigma \frac{\cosh (y/X_s)}{\cosh (y_0/2 X_s)}$$

donc :

$$j_s = D_s \cdot n_{se} \cdot \frac{d\psi}{dy} = \frac{D_s n_{se} \beta \sigma}{X_s} \cdot \frac{\sinh (y/X_s)}{\cosh (y_0/2 X_s)}$$

On introduit aussi un facteur multiplicatif  $c_0$  inférieur ou égal à 1. Une valeur de  $c_0$  inférieure à 1 signifiera un nombre de kinks trop faible ( $X_s \ll X_0$ ).

Comme la marche est alimentée de deux côtés on peut écrire la vitesse linéaire d'une marche  $V_\infty$  comme :

$$V_{\infty} = 2j_s(y = y_0/2) \cdot \frac{1}{\rho a} \cdot c_0$$

où  $\rho$  est la masse volumique et  $a$  la hauteur de la marche. La progression normale à la surface devient :

$$R = V_{\infty} \cdot a \cdot \frac{1}{y_0} \quad (1.3)$$

On étend ensuite ce calcul au cas de marches formant des cercles concentriques. La résolution de l'équation différentielle pour une symétrie radiale conduit à :

$$R = V_{\infty} (1 - r_c/r)$$

où  $V_{\infty}$  correspond à une vitesse de propagation de la marche loin du centre (rayon de courbure infini),  $r_c$  et  $r$  étant respectivement le rayon du germe critique bidimensionnel et le rayon d'une marche. On raisonne ensuite par analogie avec la spirale qu'on assimile localement à un cercle. La spirale s'enroule jusqu'au moment où la courbure au centre est égale à :

$$\frac{1}{r_c}$$

Elle prend alors une forme stationnaire dans sa rotation. Une forme approchée de la spirale stationnaire conduit par le calcul à une spirale d'Archimède.  $r$  et  $\theta$  étant les coordonnées polaires, on a :

$$r = 2r_c \cdot \theta$$

On note que la vitesse dépend du type de spirale choisie. On estime alors  $y_0$  qui est également le pas de la spirale :

$$y_0 = 2r_c \left[ (2\pi + \theta) - \theta \right] = 4\pi r_c$$

Une approche plus rigoureuse [45] conduit à une valeur de  $y_0$  égal à  $19r_c$ . La vitesse angulaire  $\omega$  est :

$$\omega = V_{\infty}/2r_c$$

Cette expression est en fait seulement valable pour des marches éloignées du centre. On écrit alors :

$$R = \frac{a\omega}{2\pi} = \frac{a V_{\infty}}{4\pi r_c} = \frac{2 D_s n_{se} \beta \sigma \cdot c_0 \tanh(y_0/2X_s)}{4\pi X_s r_c}$$

La valeur de  $r_c$  est :



$$r_c = \frac{\gamma V_m}{RT \sigma} \quad (1.1)$$

Si on pose :

$$\sigma_1 = \frac{y_0 \sigma}{2X_s} \approx \frac{19\sigma r_c}{2X_s}$$

On obtient alors l'expression définitive de R :

$$R = \left( \frac{19Ds \cdot n_{se} \cdot \beta}{4\pi p X_s^2} \right) \frac{\sigma^2}{\sigma_1^2} \tanh \left( \frac{y_0}{2X_s} \right)$$

La valeur  $\sigma_1$  apparaît comme une valeur limite à partir de laquelle deux cas peuvent être distingués :

$$- \text{ si } \sigma \text{ faible } (\sigma \ll \sigma_1), R \approx K_1 \sigma^2 \quad (1.4)$$

$$- \text{ si } \sigma \text{ élevée } (\sigma \gg \sigma_1), R \approx K_2 \sigma \quad (1.5)$$

où  $K_1$  et  $K_2$  sont des constantes.

La vitesse de croissance sera donc quadratique pour de faibles sursaturations et linéaire pour de fortes sursaturations. Dans la réalité, les dislocations forment des paires ou des groupes qui coopèrent ou interagissent et les spirales qui en découlent ont des formes plus complexes dépendant du signe et de la distance séparant les dislocations.

#### 2.5.2.3.3.) Théorie BCF en solution et ses dérivées :

L'étape de diffusion en solution est l'étape limitante.

La théorie considère une série de marches parallèles et des flux de soluté vers les kinks autour desquels s'établit pour chacun un champ de diffusion hémisphérique. On obtient R dans une expression où figure  $\delta$  l'épaisseur de la couche limite stagnante :

$$R = \frac{Dv C_e 2\pi\sigma a}{\rho X_0 y_0} \left[ 1 + \frac{2\pi a (\delta - y_0)}{X_0 y_0} + \frac{2a}{X_0} \ln \left( \frac{y_0}{X_0} \right) \right]^{-1}$$

où  $C_e$  est la concentration du soluté à l'équilibre. Pour de faibles sursaturations,  $y_0$  est grand ; le troisième terme est prédominant ce qui conduit en première approximation à une loi quadratique pour R. Pour de fortes sursaturations, en revanche le second terme l'emporte ; R est linéaire et si on néglige  $y_0$  devant  $\delta$ , on obtient la loi de diffusion de NERNST [46]. CHERNOV [47] utilise le même mécanisme réactionnel. Il considère des séries de marches parallèles autour desquelles s'établissent des champs de diffusion hémicylindriques, sans prendre en compte les kinks

individuellement. On écrit un bilan qui tient compte de la diffusion en phase liquide et de l'intégration au réseau dans les kinks :

$$Dv \frac{\delta C}{\delta r} = A (C - C_e)$$

où  $C$  est la concentration de la solution,  $r$  étant la coordonnée cylindrique par rapport à la marche. Le facteur  $A$  traduit l'influence du nombre de kinks : sa valeur est élevée si la distance entre deux kinks est petite. On obtient la relation suivante pour la vitesse  $R$  :

$$R = \frac{A a K_B T C_e}{4\gamma} \left[ \frac{\sigma^2}{(1 + (Aa/Dv) \ln (\delta \sigma_3/a\sigma) \sinh (\sigma/\sigma_3))} \right] \text{ où } \sigma_3 = \frac{4V_m \gamma}{K_B T \delta}$$

On retrouve toujours une loi du premier ordre pour de fortes sursaturations et une loi de second ordre pour de faibles sursaturations.

BENNEMA [48] estime que le rôle de la diffusion en surface ne peut pas être négligé même si la diffusion en solution est plus rapide. En effet, l'aire des kinks, même s'ils sont nombreux, est faible comparée à l'aire totale de la surface. De plus, l'intégration directe à partir de la solution d'une unité de croissance est un mécanisme compliqué qui requiert une désolvation totale de l'unité ainsi que celle du kink. Ainsi un mécanisme qui après une adsorption à la surface, où s'effectue une désolvation seulement partielle, serait suivi d'une diffusion en surface vers un kink, s'avère plus probable d'après l'auteur. La diffusion en surface serait alors l'étape limitante.

Une autre étude [49] a permis de considérer un mécanisme où sont pris en compte simultanément la diffusion à travers une couche limite et la diffusion en surface avec des marches parallèles. La résolution d'une série de trois équations différentielles (diffusion dans la couche, diffusion en surface, échange entre la solution et la surface) a permis d'arriver à une expression assez simple :

$$R = \frac{\sigma Dv C_e}{\rho} \left[ \dot{O}V + \delta + \frac{\dot{O}V \dot{O}s y_0}{X_s^2} + \dot{O}V \left[ \frac{y_0}{2X_s} \coth \left( \frac{y_0}{2X_s} \right) - 1 \right] \right]^{-1}$$

On définit  $\dot{O}V$  et  $\dot{O}s$  par :

$$\dot{O}V = \lambda \frac{\tau_{des}}{\tau_{diffv}} \quad \text{et} \quad \dot{O}s = \lambda \frac{\tau_{kink}}{\tau_{diffs}}$$

où figurent les temps de relaxation pour la désorption, la diffusion dans la couche limite et à la surface, l'intégration au réseau et  $\lambda$  le libre parcours moyen en solution. L'expression générale permet de considérer chaque terme du dénominateur comme une impédance : le premier relatif à l'adsorption, le second à la diffusion dans la couche, le troisième à l'intégration et le quatrième à la diffusion de surface.

### 2.5.3.) Etudes d'étapes particulières

Certaines étapes élémentaires méritent d'être étudiées séparément car elles peuvent s'avérer limitantes dans des cas particuliers sans avoir à considérer la morphologie de l'interface.

### 2.5.3.1.) Mécanisme de transport en solution (étapes 1) et 2)) : diffusion et convection forcée

Dans beaucoup de cas, notamment avec de gros cristaux et de fortes sursaturations, on observe que la vitesse de croissance est déterminée par le transport. Le problème du transfert de matière est abondamment traité dans [152]. Dans le cas de solutions agitées, on fait appel à des lois de type convection forcée, alors que des modèles de diffusion suffisent en général pour le cas des solutions stagnantes. Les chercheurs en croissance cristalline se limitent généralement à deux types de situations.

- \* Pour des cristaux de taille inférieure à 5-10  $\mu\text{m}$  (cette taille dépend de la forme du cristal et de la différence de densité  $\Delta\rho$  entre la solution et le cristal), la solution qui les environne leur apparaîtra comme stagnante. En effet, ils sédimenteront très lentement dans une solution stagnante et ils seront entraînés avec la solution dans le cas d'une solution modérément agitée.

On peut aussi exprimer la vitesse de croissance  $R$  comme [9] :

$$R = \frac{Dv}{\rho r} (C - C_e) \quad (1.6)$$

- \* Pour des cristaux plus gros, la sédimentation est rapide en milieu stagnant. Une convection forcée intervient alors, comme dans le cas d'une solution agitée, et impose une concentration égale à la concentration de la solution loin du cristal, jusqu'à une distance  $\delta$  de celui-ci.  $\delta$  représente la couche limite ; dans cette zone le liquide est considéré comme stagnant par rapport au cristal et une diffusion va s'établir avec un gradient constant. On en tire la relation dite de NERNST [46] :

$$R = \frac{Dv}{\rho} \frac{(C - C_e)}{\delta}$$

On notera que cette relation est également valable dans le cas de petits cristaux placés dans une solution fortement agitée.

On notera que les deux relations sont établies à partir de la loi de FICK. La détermination de  $\delta$  dépend des conditions hydrodynamiques. On obtient des valeurs empiriques  $\delta_a$ ,  $\delta_b$  et  $\delta_c$  suivant qu'il s'agisse d'une particule sédimentant par gravité [50], d'un écoulement laminaire de vitesse  $u$  sur une face cristalline [51], d'un cristal en rotation avec une vitesse angulaire  $\omega$  [52].

#### Remarque :

Une des principales difficultés de la croissance cristalline réside, on l'a vu plus haut, dans la distinction des étapes limitantes. On dispose avec l'agitation d'un moyen permettant fréquemment de trancher entre une cinétique limitée par le transport ou une cinétique limitée par des phénomènes de surface au sens large (adsorption, désolvation, diffusion, réaction de surface, intégration...). Généralement une augmentation de l'agitation conduit à une vitesse de croissance plus élevée qui atteint même un palier pour une agitation suffisante. On déduit dans ce cas que le transport est le processus limitant jusqu'au moment où le maximum obtenu révèle une cinétique limitée par les processus en surface.

Certains comparent la valeur théorique de la vitesse pour un processus limitant de transport avec une valeur expérimentale ; si celle-ci est inférieure, on peut dire que le processus de surface est limitant.

### 2.5.3.2.) Adsorption - Réactions de surface - Désolvatation

On considèrera uniquement des phénomènes de croissance à partir de solutions liquides.

#### 2.5.3.2.1.) Adsorption (étape 3)

Si l'adsorption est l'étape limitante, la vitesse de croissance varie linéairement avec la sursaturation relative comme dans le cas des systèmes gaz-solide [53].

Il n'est pas possible de mesurer la concentration d'ions adsorbés mais on utilise ici l'isotherme de LANGMUIR ce qui revient à supposer que la chaleur d'adsorption est indépendante de la concentration des espèces adsorbées. La deuxième hypothèse est de considérer l'électroneutralité de la couche d'adsorption, les ions étant incorporés dans le rapport stoechiométrique.

Pour d'autres auteurs [54] il n'est pas possible de considérer comme neutre électriquement la surface et la couche périphérique au même titre que la solution ou l'intérieur du cristal. Certains sels sont chargés en surface négativement (sels d'argent) d'autres positivement (sulfate et oxalate de barium). Cette charge de surface est due à des phénomènes de polarisation et aux déplacements des ions. Les concentrations en ions adsorbés vont donc devoir tenir compte de cette charge au moyen d'un calcul utilisant la théorie de la double couche électrique.

#### 2.5.3.2.2.) Réactions de surface

La théorie BCF n'envisage pas la nature de l'unité de croissance : la croissance est donc plutôt à rapprocher d'une croissance moléculaire. Elle ignore la possibilité d'une croissance par l'intermédiaire des ions d'un sel AB qui peuvent s'intégrer séparément au réseau ou après une réaction de surface. CHIANG et DONOHUE [54] proposent trois types de mécanismes qu'ils formulent simplement :

1/ réaction de surface et intégration moléculaire	2/ intégration ionique séquentielle	3/ croissance moléculaire
$A (sl) \leftrightarrow A (ad)$	$A (sl) \leftrightarrow A (ad) \leftrightarrow A (ré)$	$A (sl) + B (sl) \leftrightarrow AB(sl)$
$B (sl) \leftrightarrow B (ad)$	$B(sl) \leftrightarrow B(ad) \leftrightarrow B (ré)$	$AB (sl) \leftrightarrow AB(ad)$
$A (ad) + B (ad) \leftrightarrow AB (ad)$		$AB (ad) \leftrightarrow AB (ré)$
$AB (ad) \leftrightarrow AB (ré)$		

A et B représentent l'anion et le cation d'un sel AB ; sl, ad, ré sont respectivement les indices du soluté, de l'espèce adsorbée et de l'espèce intégrée au réseau.

Cette réaction de surface est parfois considérée comme l'étape limitante : c'est le cas quand les ions d'un électrolyte AB sont en large excès en solution et où une addition supplémentaire substantielle d'un des ions ne conduit pas à une augmentation de la cinétique de précipitation. On en déduit alors que le phénomène est limité par la concentration de l'ion minoritaire, c'est-à-dire par la réaction de surface. Ces réactions de surface ont une expression de vitesse R de la forme :

$$R = K (S - 1)^m$$

où K et m sont des constantes et S est la sursaturation (rapport de la concentration en solution sur la concentration à l'équilibre).

DAVIES et JONES [55] proposent un modèle s'appliquant à AgCl avec  $m$  égal à deux. Ils obtiennent cette relation en considérant que la vitesse est proportionnelle au produit des concentrations des ions disponibles pour la réaction, c'est-à-dire à la différence entre les concentrations de la solution réelle et de l'équilibre.

DOREMUS [56] à l'aide du mécanisme 1/ justifie l'existence de valeurs  $m$  observées comme égales à trois pour un électrolyte AB et à quatre pour un électrolyte  $A_2B$ . Il fait l'hypothèse, sans réelle justification, d'une autre particule, un ion qui stabiliserait la molécule résultant de la réaction en agissant sur les molécules d'eau en excès des ions réactants.

NIELSEN [57] propose une valeur  $m$  égale à deux permettant d'expliquer la croissance observée pour des sels peu solubles  $A_2B$ . Cette réaction peut être envisagée comme le produit du flux d'ions vers un kink (proportionnel à  $S - 1$  car il dépend de la différence entre la concentration en ions adsorbés, proportionnelle pour ces substances à la concentration en solution et à la concentration à l'équilibre) et de la densité de kinks (proportionnelle à  $S - 1$  pour les valeurs importantes de  $S$  utilisées dans ce cas).

#### 2.5.3.3.) Désolvatation

Dans le cas d'une solution aqueuse, les ions en solution sont hydratés. Le nombre d'hydratation pour les cations est de l'ordre de quatre à six alors qu'il atteint seulement deux pour les anions [44]. Les cations sont ainsi beaucoup plus fortement liés aux molécules d'eau que les anions. Les ions subissent des déshydratations à la surface du cristal pour pouvoir s'adsorber, diffuser et s'intégrer au réseau. La vitesse de déshydratation est beaucoup plus faible pour un cation ; ainsi dans certains cas, la déshydratation du cation peut constituer l'étape limitante.

#### 2.5.4.) Conclusion sur les théories cinétiques de la croissance cristalline en solution

La cinétique de la croissance cristalline en solution ne supporte pas de généralisation ; elle dépend du système solvant-soluté choisi ainsi que de nombreux paramètres expérimentaux parmi lesquels la sursaturation, la température, l'agitation et comme on le verra, de la concentration en impuretés.

Les mécanismes sont difficiles à distinguer et peuvent agir parfois en parallèle. La détermination de l'étape limitante est un problème encore plus difficile à résoudre, de nombreux paramètres théoriques ne pouvant être déterminés. Néanmoins aux faibles sursaturations le mécanisme impliquant des dislocations semble le plus fréquemment rencontré. Pour de fortes sursaturations ou en cas de solution stagnante le transport est l'étape limitante la plus habituelle.

#### 2.6.) THEORIE CINEMATIQUE

La théorie de FRANCK [58] correspond à une façon très générale de traiter le mouvement des marches à la surface. Les marches sont considérées comme identiques de hauteur  $h$  ; elles se déplacent dans une direction  $x$ . On appelle  $k$  la densité de marches suivant cette direction au voisinage d'un point donné et  $q$  le flux de marches c'est-à-dire le nombre de marches par unité de temps passant en ce point. L'hypothèse de base de la théorie est que le flux dépend seulement de la densité des marches, donc de la distance qui les sépare. La vitesse de croissance  $R$  dans la direction  $y$  normale aux marches est donnée par la relation :

$$R = \frac{dy}{dt} = h \cdot q(k)$$

On appelle onde cinématique une région de densité  $k$  constante (donc de flux constant) se déplaçant à la vitesse  $c(k)$  donnée par la relation :

$$c(k) = \frac{dx}{dt}$$

L'auteur montre qu'une perturbation initiale de la densité, pouvant être créée par une variation locale de la sursaturation va entraîner une discontinuité dans le profil de la surface : c'est le phénomène d'onde de choc. On associe cette discontinuité à la présence de macromarches. CHERNOV [47] a généralisé cette étude à des marches de hauteurs différentes avec l'hypothèse que les marches les plus petites ayant une vitesse plus élevée vont rattraper les plus hautes marches ; il en résulte aussi la formation de macromarches.

## 2.7.) ASPECTS MORPHOLOGIQUES

### 2.7.1.) Généralités

La forme d'équilibre d'un cristal est une notion purement thermodynamique. La forme réelle des cristaux obtenus après croissance sera bien différente. En effet, la croissance s'effectue hors de l'équilibre et des facteurs tels que la sursaturation, la taille du cristal, les défauts cristallins ou les conditions de production vont ensemble contribuer par l'intermédiaire de la cinétique à imposer une forme particulière.

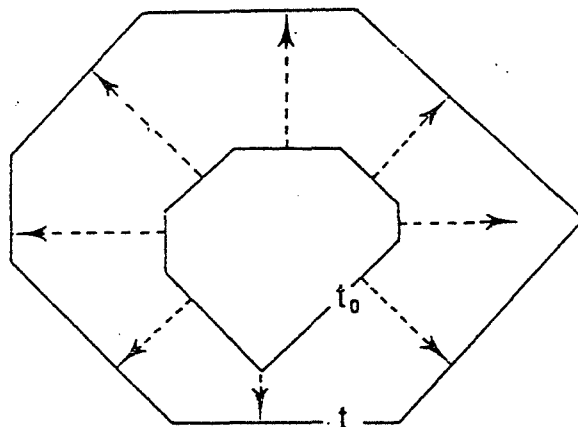


Figure 1.17 : Schéma montrant l'influence sur la morphologie d'un cristal des différentes vitesses de croissance des faces.

Comme le montre la figure 1.17, les faces qui se développent le plus vite vont disparaître au cours du temps de telle manière que la forme finale du cristal comprendra uniquement les faces dont les vitesses de croissance sont les plus faibles.

On comprend donc que les faces F seront celles qui détermineront la forme finale car les faces S et K disparaîtront au cours de la croissance. Plusieurs théories permettent de déterminer a priori la morphologie d'un cristal. La plus ancienne est celle de DONNAY-HARKER [59] qui postule que l'importance morphologique d'une face diminue avec la distance réticulaire  $d_{hkl}$ . On entend par importance morphologique la fréquence d'apparition d'une face ou la valeur de son aire relative. Cette loi simple est souvent vérifiée.

La théorie de HARTMANN-PERDOK [33] peut être aussi utilisée : elle permet le calcul de l'énergie d'attachement  $E_{att_{hkl}}$  des faces F dont on sait qu'une faible valeur va entraîner une vitesse de croissance lente pour une face (hkl) qui ainsi aura une très forte probabilité d'apparaître dans la forme finale. Cette théorie donne d'excellents résultats que l'on peut améliorer en prenant en compte

les interactions du second ordre et les phénomènes de relaxation de la surface (on peut en effet estimer que la périodicité du réseau est perturbée en surface par la croissance).

On peut établir le lien entre ces deux théories [60]. Si on considère que l'énergie libre de surface  $E_{hkl}$  d'une face (hkl) est constante, on peut écrire la relation :

$$E_{hkl} = K \cdot E_{att_{hkl}} \cdot d_{hkl}$$

où K est une constante. Une troisième méthode [61] consiste à calculer la température de transition  $T_r$  pour une face de type F. Plus cette température sera élevée, plus la face sera stable et aura de chances d'apparaître dans la forme finale.

Ces trois méthodes ont été comparées dans une étude sur l'hydrogéo-phthalate de potassium [62]. Elles montrent un bon accord entre elles et correspondent assez bien à la réalité expérimentale, au moins pour les faces les plus fréquemment observées.

### 2.7.2.) Relations entre les conditions de croissance et la morphologie

La croissance des cristaux en solution permet d'observer des formes aussi variées que des dendrites ou des polyèdres avec tous les cas intermédiaires. Si la sursaturation est très élevée, des dendrites se forment.

En effet dans ces conditions, des instabilités peuvent se développer et ce, d'autant mieux que l'interface est rugueuse. Ces instabilités ont une origine liée à des phénomènes de diffusion [37], de désolvation [37] ou à l'existence de gradients thermiques [63].

Le développement des branches de dendrites s'explique par la répétition des mêmes phénomènes à différentes échelles. La forme des dendrites caractérisée par l'allongement suivant une direction particulière, est l'expression d'une différence suivant les directions des vitesses de croissance.

Quand on diminue la sursaturation, on entre dans le domaine de la germination bidimensionnelle. On sait que la sursaturation est toujours plus forte vers les sommets et les arêtes des cristaux alors qu'elle est la plus faible au centre des faces. Cet effet est surtout marqué quand la diffusion dans la couche limite joue un rôle limitant [37]. La germination bidimensionnelle aura ainsi une plus forte probabilité de se produire dans ces régions. Les marches formées se développeront à partir des coins et des arêtes. On aboutira à des cristaux où des terrasses apparaîtront sur les faces. Si on diminue encore la sursaturation, le mécanisme de croissance par dislocation vis devient dominant.

On a vu que l'importance relative des faces dépendait des vitesses normales. Pourtant s'il est facile à imaginer qu'un cristal limité par des faces différentes puisse avoir une morphologie où certaines faces prédominent, on pourrait s'étonner de constater qu'un cristal limité par des faces équivalentes puisse avoir des morphologies variables. En fait, il faut aussi prendre en compte le rôle des anisotropies liées aux conditions extérieures de croissance et à la présence de défauts cristallins. Ainsi des cristaux placés dans une solution soumise à un flux directionnel vont souvent prendre une forme allongée dépendant de la vitesse du fluide. Des cristaux qui se développent sur un substrat vont montrer une morphologie marquée par un aplatissement.

Si un cristal possède des sites de croissance répartis anisotropiquement, il pourra prendre une forme d'aiguille ou de plaquette mince, ceci dépendant des directions préférentielles où se localisent les sites. L'exemple du NaCl, formé de faces équivalentes est significatif : en plus d'une forme cubique, les cristaux peuvent aussi exhiber des morphologies en aiguilles ou en plaquettes [36]. Des cristaux filamenteux ou whiskers (1 à 50  $\mu\text{m}$  de diamètre et jusqu'à quelques centimètres de long), vont se former très rapidement selon l'axe d'une dislocation vis. Les faces latérales des whiskers ont une croissance excessivement lente et alimentent grâce à la diffusion en surface la dislocation vis à son point d'émergence à l'extrémité du cristal.

### 2.7.3.) Spirales de croissance

Des spirales ont été fréquemment observées avec des substances aussi variées que le sulfate de potassium, le sucrose, le chlorate de sodium. Des études de microtopographies de surface [64] ont permis de mettre en évidence d'importantes différences dans la hauteur des marches et leur vitesse ainsi que des regroupements de marches en macromarches de plusieurs centaines d'angströms de hauteur. On observe parfois une polygonisation des spirales qui semble révéler une faible densité de kinks au niveau des marches créant ainsi une anisotropie dans leur développement. Une autre explication serait un mécanisme anisotrope de diffusion de surface.

## 2.8.) INFLUENCE DES IMPURETES

### 2.8.1.) Introduction

Les impuretés peuvent modifier à la fois la cinétique de croissance et le faciès des cristaux produits. On exclura dans cette étude les cas très particuliers du solvant et du pH ; les impuretés considérées seront minérales et de petite taille ; les impuretés organiques ou minérales de taille importante ne seront pas prises en compte : ces composés à longues chaînes (surfactants, copolymères) induisent de gros effets stériques car ils sont liés à la surface en plusieurs points [20].

On remarquera qu'il est souvent difficile de connaître sous quelle forme chimique agit en réalité l'impureté (forme plus ou moins hydratée ou complexée). Les équilibres chimiques peuvent être également modifiés par la formation de complexes agissant comme des impuretés : par exemple une solution sursaturée de bromure d'argent contiendra des espèces telles que  $\text{AgBr}_3^{2-}$  ou  $\text{AgBr}_2^-$  qui en modifiant la sursaturation initiale vont jouer un rôle important [65].

Un autre cas particulier consiste en la création de couches d'adsorption bidimensionnelles formées d'un sel mixte ; par exemple quand le chlorure de cadmium est ajouté dans une solution sursaturée de chlorure de sodium, les ions cadmium s'adsorbent et des liaisons latérales s'établissent ; il en résulte la formation de  $\text{Na}_2\text{CdCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en épitaxie sur les faces du cristal de chlorure de sodium [66].

### 2.8.2.) Modifications de faciès induites par les impuretés

On a vu que les faces ayant les plus faibles vitesses de croissance imposaient la forme finale des cristaux. Si des impuretés s'adsorbent sélectivement sur certaines faces et modifient leur cinétique de croissance, on comprend donc que des morphologies différentes pourront apparaître résultant de rapports de vitesse différents entre les faces. De nouvelles faces peuvent donc être présentes : ce sont normalement des faces S ou K d'après la théorie PBC [33] ; elles se sont donc transformées au moins formellement en faces F. On peut faire l'hypothèse que des chaînes PBC supplémentaires se soient formées entre les unités de croissance normales et les impuretés intégrées au réseau [67].

### 2.8.3.) Modifications de la cinétique induites par les impuretés

#### 2.8.3.1.) Effet accélérateur

Ce cas est très rare ; on peut citer le fluorure ferrique qui accélère la croissance du fluorure de lithium [68]. La variation de la tension interfaciale à cause de l'adsorption d'impuretés est ici l'explication retenue ; en effet cette grandeur thermodynamique intervient à la fois dans la dimension du germe critique bidimensionnel et dans la distance  $y_0$  entre les marches d'une spirale. La relation entre  $\gamma$  et  $\theta$  le degré de recouvrement par les impuretés est, en considérant un isotherme de LANGMUIR :



$$\Delta\gamma = \frac{K_B \cdot T}{s} \cdot \ln(1 - \theta)$$

où  $s$  est l'aire d'un site d'adsorption [69]. En présence d'impuretés  $\gamma$  devrait alors diminuer ce qui entraînerait des valeurs de  $r_c$  et  $y_0$  plus faibles donc une croissance plus rapide. A l'aide du modèle à une couche de LUNDAGER-MADSEN [70], une autre relation plus compliquée a mis en évidence que la variation de  $\gamma$  pouvait être positive ou négative dépendant seulement des énergies d'interactions [21].

#### 2.8.3.2.) *Effet ralentisseur*

Dans presque tous les cas, les impuretés ont un effet ralentisseur ; quelques ppm sont même parfois suffisants pour bloquer complètement les marches d'une surface.

##### 2.8.3.2.1.) *Nature des sites d'adsorption*

L'effet ralentisseur des impuretés a été abordé par le biais de leur adsorption qui entraîne des conséquences importantes sur la vitesse des marches. DAVEY [71,72] et BOISTELLE [20] ont réalisé des synthèses sur le sujet ; d'un point de vue théorique on considèrera toujours qu'une impureté s'adsorbe sur un seul type de site pour simplifier le problème. Cette approximation peut se justifier uniquement par le fait que la plupart des résultats expérimentaux sont tout de même bien corrélés sans faire appel à des sites d'adsorption multiples.

Pourtant, on a mis en évidence trois sites différents dans le cas de l'adsorption d'ions cadmium sur les faces (100) et (111) du chlorure de sodium. Les isothermes d'adsorption montrent que suivant la concentration en  $Cd^{2+}$  les sites de forte énergie puis d'énergie intermédiaire et enfin de faible énergie sont successivement occupés [73]. On peut relier ces sites d'énergie respectivement à des sites kinks, à des sites le long des marches et à des sites de terrasses.

##### 2.8.3.2.2.) *Adsorption dans les sites kinks*

L'entrée d'une impureté dans un site kink entraîne de graves difficultés pour l'intégration d'unités de croissance normales. En effet pour qu'une de ces unités puisse pénétrer dans ce site, il faudra une énergie d'activation supplémentaire correspondant à la désorption de l'impureté. Cela rendra souvent ce site définitivement inactif pour la croissance et augmentera donc la distance  $X_0$  entre deux sites kinks normaux.

De plus la présence de l'impureté va créer sur le site voisin un pseudo-site kink où une énergie d'activation supérieure à celle d'un vrai site kink sera nécessaire pour  $y$  pénétrer. On estime cette influence à l'aide du facteur  $p$  qui est le rapport entre le temps moyen de séjour d'une espèce adsorbée avant désorption sur le temps de relaxation pour l'entrée dans un pseudo-site kink. Si  $p$  est supérieur à un, les pseudo-sites kink ne perturberont que peu la croissance : c'est le cas des impuretés isomorphes aux unités de croissance. Si  $p$  est inférieur à un, les pseudo-sites kinks deviendront également des sites inactifs.

On peut donc conclure que dans la plupart des cas, l'adsorption d'impuretés dans les sites kinks va provoquer une augmentation de  $X_0$  et de l'énergie d'activation pour  $y$  pénétrer. Comme d'après la théorie BCF,  $c_0$  et  $\beta$  varient inversement avec ces valeurs (voir 2.5.2.3.), la vitesse de la marche va diminuer. Certaines observations de polygonisation de spirales de croissance ont été reliées à la diminution du nombre de kinks. Il existe une relation quantitative pour décrire l'action de l'impureté :

$$V_i(\theta) = V(\theta=0) \cdot (1 - \theta) + V_{i\infty} \cdot \theta$$

où  $V_i$  et  $V$  sont les vitesses des marches avec et sans impuretés,  $V_{i\infty}$  correspondant à la vitesse pour un degré de recouvrement égal à un [74]. Pour une occupation totale des kinks on peut penser que la vitesse de la marche sera excessivement faible car la croissance ne se fera plus que par des pseudo-sites kink.

On remarque que cette relation est basée sur la seule hypothèse qu'il y a des sites vitaux pour la croissance. Elle pourrait donc aussi s'appliquer aux deux autres types de sites.

#### 2.8.3.2.3.) Adsorption le long des marches

Dans cette hypothèse, la longueur de marche où les kinks peuvent se former est diminuée ; il en résulte une augmentation de la distance  $X_0$  et ainsi un ralentissement de la vitesse des marches. On peut noter qu'il y a également une création de pseudo-sites kinks avec les mêmes conséquences qu'en cas d'adsorption dans de vrais sites kink. Les sites disponibles pour les unités de croissance le long des marches vont également diminuer en nombre.

Le modèle de SEARS [68] est une description qualitative : il considère que la vitesse de marche n'est pas sensible aux impuretés si le recouvrement le long de la marche n'est pas total. L'argumentation repose sur le fait que des kinks peuvent toujours se former sur des portions de marches non recouvertes et ainsi perpétuer la croissance.

Une quantification de ce modèle a été réalisée par ALBON et DUNNING [75,76] : ils calculent la probabilité pour une unité de croissance de trouver une longueur de marche sans impureté ; la concentration d'impuretés adsorbées pour laquelle la longueur d'une marche sans impureté est inférieure ou égale au diamètre du germe critique bidimensionnel apparaît fondamentale : si on découpe la marche en sections délimitées par deux impuretés, on s'aperçoit que ces portions de droites vont devoir s'incurver pour s'infiltrer entre les impuretés (Figure 1.18) diminuant ainsi leur vitesse de progression, suivant la relation :

$$V = V_{\infty} \left(1 - \frac{r_c}{r}\right) \quad (1.7)$$

Si la distance séparant deux impuretés est inférieure au diamètre du germe critique, le rayon de courbure atteindra la valeur  $r_c$  et l'avancée de la section sera stoppée.

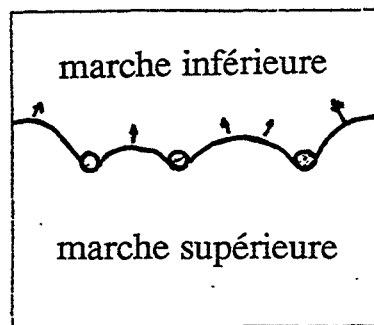


Figure 1.18 : Schéma montrant le rôle des impuretés dans la courbure des marches.

La relation suivante a été déterminée :

$$V_i = V [2r_c - (1 - C_{IA}) \cdot 2r_c + (1 - C_{IA})] (1 - C_{IA})^{2r_c} \quad (1.8)$$

V et  $V_i$  sont les vitesses de la marche avec et sans impuretés et  $C_{IA}$  la concentration en impuretés adsorbées. Ce modèle ne prédit pas de concentration de blocage en impuretés car même si une section est bloquée ( $C_{IA}$  égale ou inférieure à  $1/2r_c$ ), d'autres sections peuvent toujours avoir la possibilité de progresser ( $C_{IA}$  supérieure à  $1/2r_c$ ). Comme le montre la figure 1.19,  $V_i$  tend vers zéro, d'autant plus vite que la sursaturation est faible.

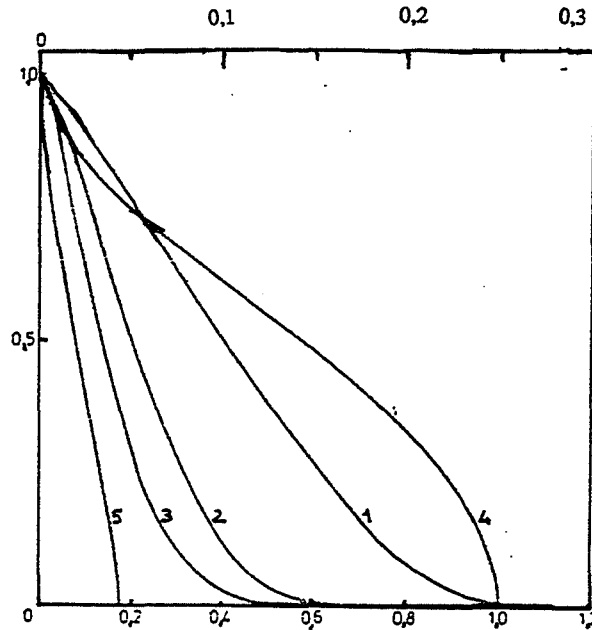


Figure 1.19 : Evolution du terme  $V_i/V$  suivant les modèles théoriques (d'après [71,72]) :

- ALBON - DUNNING: échelle du bas en nombre d'impuretés par espace moléculaire (courbes 1,2 et 3:  $2r_c = 2,6$  et 10 espaces moléculaires).
- CABRERA-VERMILYEA : échelle du haut en nombre d'impuretés par carré ayant un espace moléculaire de côté (courbes 4 et 5:  $2r_c = 2$  et 5 espaces moléculaires).

#### 2.8.3.2.4.) Adsorption sur les terrasses

Le modèle de CABRERA-VERMILYEA [77] décrit le même type d'influence des impuretés sur une marche que le modèle d'ALBON et DUNNING mais la méthode de calcul est différente. Il s'applique à des impuretés s'adsorbant sur les terrasses :  $d_I$  est leur densité moyenne par unité d'aire juste en avant de la marche. Les impuretés sont immobiles et vont obliger la marche qui s'avance à s'incurver par intervalle. Durant le passage entre deux de ces impuretés, la marche est supposée décrire un arc de cercle et ralentir suivant la relation (1.7). Les auteurs cherchent à calculer la réduction de la vitesse due à la présence des impuretés.

Pour cela, ils calculent la vitesse sur une période séparant l'instant où la marche rectiligne rencontre les impuretés et l'instant où la marche décrit un demi-cercle. Les seules hypothèses sont de

prendre un réseau d'impuretés distantes entre elles de  $d_I^{-1/2}$  et de considérer la diminution de la sursaturation avec la diminution du rayon de courbure. Ils obtiennent la relation :

$$V_i = V (1 - 2r_c \cdot d_I^{+1/2})^{1/2} \quad (1.9)$$

La vitesse diminue donc en présence d'impuretés jusqu'à devenir nulle pour une distance critique entre deux impuretés correspondant au diamètre du germe critique bidimensionnel (Figure 1.18). Une concentration d'impuretés est ainsi liée à une sursaturation critique.

Un modèle intéressant [78] utilise à la fois la relation de CABRERA-VERMILYEA [77] et la théorie cinématique de FRANK [58]. L'attitude collective des marches est analysée avec l'hypothèse que la vitesse d'une marche dépend de "l'histoire" de la terrasse qu'elle recouvre. La concentration en impuretés sur la terrasse n'est plus constante : elle dépend de la durée pendant laquelle elle a été exposée et soumise à une adsorption de type LANGMUIR ; les résultats sont comparables pour le blocage à ceux de CABRERA-VERMILYEA ; pour une distance supérieure à celle du germe critique, on assiste à un ralentissement de la vitesse et également à des regroupements en macromarches dont la hauteur augmente avec le temps tout comme la distance les séparant.

D'après ce modèle on peut aussi comprendre qu'une simple perturbation, par exemple une diminution locale de la sursaturation puisse entraîner de graves conséquences en présence d'impuretés. La distance entre les marches  $y_0$  va augmenter ce qui prolonge la durée d'adsorption des impuretés sur la terrasse et ainsi élève leur concentration. La vitesse des marches va diminuer ce qui permet des regroupements en macromarches se déplaçant encore moins vite.  $y_0$  augmentant alors, le phénomène s'amplifie jusqu'à parvenir à un blocage des marches.

On signalera enfin une dernière relation [72] très globale :

$$V_i = V (1 - \theta)$$

Elle prend simplement en compte que l'adsorption d'impuretés sur les terrasses diminue le nombre de sites disponibles pour l'adsorption du soluté et par conséquent le flux en direction des marches. La vitesse en présence d'impuretés est estimée comme proportionnelle au nombre de sites sans impureté.

#### 2.8.4.) Conclusion

Les modèles d'influence d'impuretés sur la croissance s'ils sont vérifiés globalement par l'expérience, comportent des simplifications qui semblent parfois excessives : un seul site d'adsorption, une immobilité des impuretés... Bien souvent la forme sous laquelle agit l'impureté est inconnue. L'étape d'adsorption de l'impureté reste peu étudiée : on se réfère à des isothermes connus sans réelles certitudes. Les modèles semblent pourtant s'accorder sur l'aspect concurrentiel de l'adsorption d'unités normales de croissance et d'impuretés. A forte sursaturation leur influence est négligeable mais elle devient considérable à faible sursaturation.

### III. GERMINATION SECONDAIRE

#### 3.1.) INTRODUCTION

La germination secondaire apparaît dans des solutions sursaturées qui contiennent des cristaux de la substance dissoute. Elle se caractérise par l'apparition en solution de nouveaux cristaux jusqu'à de faibles valeurs de sursaturation où la germination primaire n'est plus possible. La présence d'une agitation est le plus souvent requise mais on verra qu'il ne s'agit pas d'une condition absolue.

En dépit d'intenses recherches, les mécanismes de la germination secondaire restent obscurs. Tous les mécanismes évoqués dans la littérature font intervenir les cristaux d'ensemencement.

Il n'existe pourtant pas de relation quantitative non empirique qui permette de connaître la vitesse de germination secondaire en fonction de paramètres liés aux cristaux d'ensemencement tels que le nombre, l'aire, la forme géométrique. Cinq mécanismes sont cités comme intervenant dans la germination secondaire : germination par détachement de particules lors de l'immersion des cristaux d'ensemencement ("initial breeding"), germination par contact, germination par action du fluide et plus hypothétiquement germination due à la présence d'un gradient d'impuretés et germination liée à l'existence d'une couche préordonnée autour des cristaux.

### **3.2.) DIFFERENTS TYPES DE MECANISMES**

#### **3.2.1.) "Initial breeding"**

Ce mécanisme est actif dès qu'un cristal est introduit dans une solution ; des cristallites présents à la surface, constituant la poussière cristalline, vont se détacher du cristal par le simple rôle de l'immersion.

La formation de ces germes secondaires est un phénomène très général car tous les cristaux d'ensemencement ont en surface ce type de particules provenant par exemple d'un séchage trop rapide pendant la phase de production ou d'une attrition pendant la phase de stockage.

Certains traitements préalables à l'introduction peuvent limiter notablement ce mécanisme : on peut ainsi placer les cristaux d'ensemencement dans une solution sous saturée pour une légère dissolution en surface puis les faire croître dans une solution faiblement sursaturée [79].

Des expériences ont permis de quantifier ce type de germination [80] : avant leur introduction en solution, des cristaux sont placés sur des tamis soumis à des vibrations ; on observe que le nombre de germes secondaires obtenus augmente linéairement avec le nombre et l'aire totale des cristaux d'ensemencement ; la durée du tamisage favorise également cette germination secondaire. Des examens microscopiques ont confirmé la présence en surface de particules de formes irrégulières pour les seuls cristaux d'ensemencement soumis au traitement.

#### **3.2.2.) Germination par contact**

Dans un cristalliseur, les cristaux en solution vont être soumis à une agitation : il en résulte des chocs entre les cristaux, contre l'agitateur et contre les parois du réacteur ; l'ensemble de ces chocs va donner naissance à la germination secondaire par contact.

De nombreuses expériences ont été réalisées pour simuler de tels chocs. L'étude des chocs entre deux cristaux a montré que le nombre de germes secondaires apparus par unité d'aire de contact est proportionnel à l'énergie de contact et à la sursaturation relative et augmente en fonction de l'aire de contact. On obtient des résultats similaires pour des chocs entre un cristal et une tige de verre [79].

Les énergies utilisées étant de l'ordre de  $10^2$  à  $10^3$  ergs par cristal, certains auteurs firent remarquer que dans un cristalliseur les énergies de contact ont des valeurs beaucoup plus faibles, de l'ordre de un erg [81]. Les résultats obtenus dans ce cas sont identiques [82,83]. L'importance de la dureté de la surface en contact avec le cristal est notable : aucun germe secondaire n'apparaît en cas de choc d'énergie supérieure à  $10^3$  ergs entre un cristal et une tige en caoutchouc [84].

On remarque qu'entre deux impacts de forte énergie, on doit attendre une période dite de régénération afin de pouvoir observer l'apparition de nouveaux germes secondaires [84]. Si l'énergie de contact est de l'ordre d'un erg, cette période n'existe plus ou tout au moins elle est infiniment faible : de toute façon dans un cristalliseur, son influence serait négligeable vu la faible probabilité de chocs consécutifs sur un même secteur de surface [85].

L'augmentation de la germination secondaire par contact avec la sursaturation est un problème difficile à expliquer : a priori il n'existe aucun lien entre la sursaturation et un choc mécanique ; pourtant à de fortes sursaturations, la croissance des cristaux est plus irrégulière. On aboutit dans certains cas à la formation de dendrites et dans d'autres cas à celle d'agglomérats polycristallins. Ces particules étant alors beaucoup plus sensibles aux chocs contribueraient à l'effet de la sursaturation [86].

Une autre explication est fournie par la "théorie de la survivance" ; le rayon minimal  $r$  pour qu'une particule soit en équilibre thermodynamique avec la solution qui l'entoure, est donné par la relation de OSTWALD-FREUNDLICH :

$$r = \frac{2 V_M \gamma}{K_B T \cdot \ln S} \quad (1.10)$$

Il en ressort qu'à de fortes sursaturations des particules plus petites pourront subsister en solution sans se dissoudre. Des expériences ayant montré que la sursaturation n'avait qu'un rôle après le choc lui-même, vont dans le sens de la théorie [86]. Pourtant l'effet ne serait sensible qu'avec des particules largement submicroniques. Des études sur les forces hydrodynamiques montrent que de telles particules pouvaient effectivement être créées par contact [86].

On peut être tenté de rapprocher l'effet de sursaturation à la notion de rugosité d'interface cristal-solution. On sait que la rugosité d'interface croît avec la sursaturation (voir ANNEXE A). Il s'agit là d'une rugosité à une échelle atomique et non pas de la rugosité observable microscopiquement qui aurait tendance à favoriser la germination secondaire. Il n'est pas certain qu'il n'existe aucun rapport mais on peut remarquer que certaines expériences de germination par contact sur différentes faces cristallines ont donné des résultats opposés à ceux attendus en considérant la notion de rugosité d'interface [87].

### 3.2.3.) Germination par action du fluide

Le rôle du fluide est contesté : certains pensent que la contrainte de cisaillement exercée par le fluide peut détacher des particules adhérentes à la surface [88], d'autres que le seul rôle du fluide est de transporter les particules détachées par collision au sein de la solution [84].

Les dispositifs expérimentaux visant à détecter la germination secondaire par le seul rôle du fluide sont de deux types : le cristal immobile est balayé à sa surface par un flux de solution [84] ou le cristal est placé à l'extrémité d'une tige mobile plongée dans une solution [88]. On peut remarquer qu'il est difficile de distinguer l'action du fluide et "l'initial breeding" qui ne peut être totalement supprimé malgré tous les traitements. De plus à un certain niveau de sursaturation, on ne peut pas être certain de ne pas avoir de germination primaire occasionnelle [86].

La sursaturation a la même influence favorable [88] qu'en germination par contact : les explications peuvent être identiques.

### 3.2.4.) Autres mécanismes de germination secondaire

Un mécanisme original a été décrit à partir de dispositifs expérimentaux [89,90] permettant d'exclure les autres mécanismes ; dans un système où une impureté dissoute inhibe la germination primaire, une germination secondaire pourrait avoir lieu si les cristaux d'ensemencement avaient une forte tendance à incorporer l'impureté ; dans ce cas, un gradient de concentration en impuretés s'établirait dans la couche périphérique du cristal ; la concentration en impuretés serait plus faible près de la surface qu'au sein du cristal. En cas de concentration suffisamment basse, une germination pourrait avoir lieu dans cette zone.

Un autre mécanisme, plus incertain, est parfois évoqué dans la littérature [87,90]. La germination secondaire serait le résultat d'une structure préordonnée près de l'interface cristal-solution. La solubilité des espèces cristallisant serait inférieure dans cette couche à celle existant au sein de la solution. L'importante sursaturation locale de cette couche pourrait alors donner lieu à une germination si elle devenait suffisamment élevée.

### 3.3.) IMPORTANCE RELATIVE DES DIFFERENTS MECANISMES

C'est un problème important pour la cristallisation industrielle mais qui est expérimentalement difficile à résoudre. En effet, les mécanismes doivent être étudiés séparément et dans des conditions qui sont parfois loin de reproduire celles d'un cristalliseur industriel. Si on garde à l'esprit ces réserves on peut examiner une étude réalisée avec des cristaux d'alun de potassium [91].

Si on traite des cristaux avant leur introduction en solution pour éliminer les particules en surface, le nombre des cristaux créés par "initial breeding" ou par l'action du fluide est réduit au dixième alors qu'il est divisé seulement par deux dans le cas de germination par contact. L'action du fluide apparaît donc presque seulement capable de détacher des particules de la surface. En cas d'absence de traitement préalable, l'augmentation du nombre de cristaux pour les mécanismes par contact entraîne à penser que les chocs agissent aussi préférentiellement sur des particules de surface. Des photographies au microscope confirment que la majorité des particules adhérentes subsistent après les expériences testant "l'initial breeding" ou l'action du fluide.

Pour un cristal apparaissant par "initial breeding", trois proviennent de l'action du fluide, cent de contacts cristal-tige de verre et trois cents de contacts cristal-cristal. La germination par contact semble donc nettement constituer la plus grosse contribution à la germination secondaire.

Par contre, le type de contact prédominant doit fortement dépendre du nombre de cristaux d'ensemencement, de leur dureté et des conditions hydrodynamiques du système. Des expériences ont permis de confirmer que les cristaux secondaires issus des trois mécanismes principaux ("initial breeding", action du fluide, contact) provenaient effectivement d'une partie des cristaux d'ensemencement ; dans ce but, des cristaux d'ensemencement d'énantiomères ou contenant des marqueurs isotopiques ont été utilisés [90,92,93].

### 3.4.) CRISTAUX D'ENSEMENCEMENT

Certains auteurs font référence à la notion d'une taille minimale nécessaire pour un cristal afin qu'il puisse donner des germes secondaires [94]. Cette taille serait de l'ordre de 100 microns. Cette valeur est contestée [95] : la capacité d'un cristal à donner des germes secondaires serait en fait une fonction décroissante mais continue de sa taille. On observe généralement qu'un petit cristal aura une faible probabilité de donner des germes secondaires. Il n'y a donc pas de taille minimale mais simplement la probabilité de donner des germes secondaires devient infiniment faible pour un cristal de petite taille. On peut ajouter qu'en cas d'ensemencement avec des cristaux submicroniques, il y a parfois agglomération de ces cristaux sans germination secondaire [96].

### 3.5.) CRISTAUX SECONDAIRES

La taille des cristaux produits par germination secondaire de contact est influencée par la sursaturation ; des expériences ont permis de constater que les particules produites ont des tailles allant de moins de 1 micron à 50 microns ; les particules de taille inférieure à 4 microns ne montrent aucune variation dans leur nombre et leur distribution avec la sursaturation. Par contre les plus grosses particules augmentent en nombre quand la sursaturation s'élève [97].

Les particules semblent donc apparaître à des tailles beaucoup plus élevées que celle donnée par la relation d'OSTWALD-FREUNDLICH (1.10). La "théorie de la survivance" ne serait donc pas applicable (voir 3.2.2.). La production plus importante des grosses particules s'expliquerait par un

changement de structure de la surface des cristaux d'ensemencement : une croissance plus rapide, due à une sursaturation supérieure, entraînerait un plus grand nombre d'irrégularités de surface propres à être détachées en cas de chocs.

Une autre étude a montré des différences dans la distribution de taille et la forme des cristaux secondaires selon le mécanisme de germination. Les cristaux issus de mécanismes tels que "initial breeding" ou action du fluide ont une taille inférieure à 30 microns et une forme plutôt massive et symétrique. Pour des cristaux issus de germination par contacts, la taille peut atteindre 50 microns et leur forme peut être très irrégulière [98]. On doit garder à l'esprit que l'ensemble de ces expériences a été réalisé dans des conditions qui sont forcément différentes de celles d'un cristalliseur industriel : les résultats ne sont donc pas forcément transposables.

La croissance des cristaux secondaires de petite taille est un des mystères de la germination secondaire : on observe que les cristaux secondaires en-dessous d'une certaine taille ont une vitesse de croissance nulle ou tout au moins infiniment faible. Cette taille minimale varie suivant les cas de 4 à 10 microns [97,99,100]. Au-dessus de cette taille, la vitesse de croissance dépend de la taille [100] ou devient égale à la vitesse caractéristique des cristaux macroscopiques [97].

Plusieurs explications ont été avancées pour comprendre l'attitude particulière des petits cristaux ; l'hypothèse d'une croissance plus faible de ces petits cristaux en raison d'une solubilité plus grande doit être écartée car les cristaux considérés ont des tailles encore trop importantes. L'explication généralement retenue est que les petits cristaux ont généralement peu de défauts cristallins et par suite une croissance de type spirale par dislocation est peu probable. La croissance aurait donc lieu par un processus de germination bidimensionnelle, très lent dans les conditions de sursaturation classique [86].

La notion de vitesse de croissance dépendant de la taille du cristal est contestée par certains auteurs [101] qui donnent une interprétation différente des mêmes résultats expérimentaux. La vitesse de croissance d'un cristal individuel est constante mais il existe une dispersion des vitesses de croissance provenant par exemple de densités de dislocations différentes suivant le cristal. On peut rapprocher cette idée de certaines expériences ayant montré que des cristaux parfaitement réguliers et des cristaux provenant d'un broyage pouvaient avoir des vitesses de croissance totalement différentes [102].

### 3.6.) INFLUENCE DES IMPURETES

Cette influence a plutôt été étudiée dans le cas de la germination secondaire par contact ; elle est le plus souvent néfaste à la production de cristaux secondaires [103].

Un cas particulier est celui de l'influence de l'ion chromique sur la germination secondaire du sulfate de potassium : la germination augmente jusqu'à une certaine concentration en ion chromique à partir de laquelle elle commence à diminuer ; la première partie du phénomène est expliquée par la production de contraintes mécaniques lors de l'incorporation de l'ion chromique au réseau : elles favoriseraient alors un mécanisme par contact. Au-delà d'une concentration critique en ion chromique, un deuxième facteur deviendrait prépondérant : la croissance du cristal d'ensemencement serait si ralentie que sa surface présenterait de moins en moins d'aspérités propres à donner des cristaux secondaires après un choc [104].

On peut signaler une étude qui montre que les impuretés n'agiraient pas sur la phase de production par collision des germes secondaires mais sur la phase qui amène ces germes à une taille détectable : le problème se résoudrait donc à étudier une influence de l'impureté sur la croissance du germe secondaire [105].



### 3.7.) GERMINATION SECONDAIRE DANS LES CRISTALLISEURS INDUSTRIELS

Son importance industrielle a entraîné de nombreuses études aboutissant à des relations empiriques entre la vitesse de germination secondaire (nombre de germes créés par seconde) et les différents paramètres du système ; ces paramètres sont relatifs à l'hydrodynamique, à la concentration et à l'aire des cristaux d'ensemencement, à la sursaturation et à la température. On peut donner par exemple la vitesse de germination secondaire  $V_{GS}$  obtenue à partir d'une étude expérimentale sur le sulfate d'ammonium dans un cristalliseur continu [106] :

$$V_{GS} = 1,04 \cdot 10^{-18} \cdot N^{7,84} \cdot V^{1,22} \cdot M^{0,98}$$

où  $N$ ,  $V$  et  $M$  représentent respectivement la vitesse d'agitation, la vitesse de croissance linéaire d'un cristal et la concentration massique en cristaux. Dans toutes les relations empiriques, le rôle de l'agitation est fondamental.

Un des principaux problèmes de la cristallisation réside dans la connaissance a priori de l'évolution de la distribution de taille d'un système sursaturé. La résolution de l'équation de bilan de population est un problème encore difficile à traiter même numériquement [107,108]. On doit faire figurer dans l'équation les différents processus physico-chimiques (germinations primaire et secondaire, croissance) et les flux d'entrée et de sortie du cristalliseur. L'équation différentielle de bilan est transformée en un système linéaire différentiel par une discrétisation de la taille des cristaux. Le phénomène d'agglomération des petites particules doit également être considéré car il est parfois loin d'être négligeable [109].

## IV. CAS PARTICULIER DE L'ORTHOPHOSPHATE MONOPOTASSIQUE ( $KH_2PO_4$ ) OU KDP

### 4.1.) GENERALITES

L'orthophosphate monopotassique  $KH_2PO_4$  (KDP) est l'un des plus anciens monocristaux produit pour des besoins industriels. La demande de cristaux de grande taille et de haute qualité vient des propriétés intéressantes de ce composé ; on peut citer notamment les propriétés piezo-électriques, optoélectriques et ferroélectriques.

Le KDP cristallise dans le système quadratique ( $a = 7,434 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,945 \text{ \AA}$ ). La morphologie naturelle du cristal de KDP est représentée en figure 1.20 : la forme est celle d'un prisme quadratique en combinaison avec deux pyramides à base carrée. L'angle est de  $45^\circ$  entre les faces prismatiques (100) et les faces pyramidales (101).

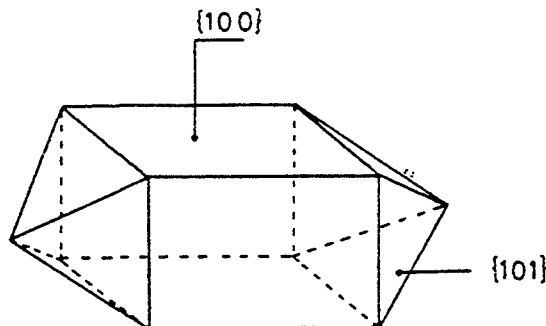


Figure 1.20 : Morphologie classique d'un cristal de KDP.

Le phosphate monoammonique  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) est un sel isomorphe du KDP ; les deux sels cristallisent sous forme anhydre et ont été l'objet de nombreuses études de germination et de croissance. L'étude bibliographique utilisera donc parfois des résultats relatifs à l'ADP pour compléter certains aspects.

## 4.2.) GERMINATION PRIMAIRE

Les études de germination primaire sont basées sur l'examen de la période d'induction. Elles montrent que toute augmentation de la sursaturation ou de la température de la solution entraîne une diminution de la période d'induction [110,111,112,113]. L'emploi d'une agitation provoque les mêmes effets [112]. L'ensemble de ces résultats est en bon accord pour les fortes sursaturations ( $S$  supérieure à 1,5) avec les théories classiques de la germination homogène.

Dans le cas de faibles sursaturations ( $S$  inférieure à 1,2), on observe des déviations avec les lois de germination homogène [8,110,115] ; les périodes d'induction obtenues sont plus courtes que celles prédites par la théorie ; l'explication généralement admise repose sur l'existence d'une germination hétérogène à partir de particules présentes en solution et non contrôlées [113,114]. On signalera une étude sur les solutions sursaturées et dégazées de KDP qui montre que de telles solutions développent une germination plus faible découlant probablement de l'absence de clusters de gaz dissous agissant comme support de germination hétérogène [115].

L'influence d'impuretés anioniques sur la germination primaire du KDP a été observée : la période d'induction diminue par addition de  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  ou  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  [113]. On explique ce phénomène par la diminution de la valeur de tension superficielle calculée à partir des lois de germination homogène.

## 4.3.) CROISSANCE SANS IMPURETE

### 4.3.1.) Cinétique

Les faces pyramidales ont une croissance bien plus rapide que les faces prismatiques . Les vitesses de croissance suivant les directions [010] et [100] sont ainsi beaucoup plus lentes que suivant la direction [001] [ 110,116,117] ; MULLIN fournit une explication s'appuyant sur une distribution des groupes  $\text{K}^+$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  différente suivant le type de face. Les faces pyramidales ont des couches alternées de groupes  $\text{K}^+$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , alors que les faces prismatiques sont formées de couches identiques contenant en nombre égal les deux groupes. Cette disposition impliquerait, en suivant l'hypothèse d'une intégration moléculaire, une fixation plus difficile sur une face prismatique. La densité réticulaire en groupes  $\text{K}^+$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  plus faible des faces pyramidales permet aussi de s'attendre à une croissance plus rapide de ces faces [118].

Des mesures de vitesse de croissance ont été effectuées en fonction de la température et de la sursaturation. L'élévation de la température favorise la croissance quelle que soit la face considérée [116], tout comme une augmentation de la sursaturation [117]. On observe une zone de sursaturation où aucune croissance n'est décelée ; cette zone est plus large pour une face prismatique ( $\Delta S = 0,25$ ) que pour une face pyramidale ( $\Delta S = 0,08$ ).

Les résultats concernant l'agitation sont différents selon les auteurs ; pour des sursaturations comparables l'emploi d'une agitation accélère la croissance [116,119] ou n'a aucun effet [117]. L'emploi de systèmes d'agitation peu comparables pourrait expliquer cette divergence. L'influence du pH montre qu'un milieu aqueux plus acide permet d'augmenter la vitesse de croissance [116]. Dans le cas de l'ADP, le pH a des effets diamétralement opposés selon les auteurs [118,119].

Les méthodes optiques de mesure ont permis d'établir la relation entre la vitesse de croissance et la sursaturation, en milieu stagnant. Là aussi, des résultats s'opposent : dans une étude

jusqu'à  $S$  égale à 1,25, on obtient un processus de croissance du second ordre par rapport à la sursaturation quelque soit la face considérée [117].

Les énergies d'activation calculées pour le processus global étant plus élevées que l'énergie d'activation de diffusion du KDP, les auteurs en concluent donc qu'il est raisonnable d'envisager une croissance contrôlée par les processus en surface. Cette argumentation aurait mérité une démonstration plus quantitative ; en considérant la croissance comme le résultat d'une série de deux réactions supposées élémentaires (transport en solution puis processus de surface), on peut comparer l'énergie d'activation apparente et l'énergie d'activation de diffusion si on suppose que le transport est le processus limitant. Le résultat s'accorde alors avec celui des auteurs.

On doit signaler des travaux sur les épaisseurs des couches limites ayant montré que la cinétique était contrôlée par les processus de surface pour  $\Delta S$  inférieure à 0,14 [120]. Dans une autre étude on passe d'une limitation par les processus de surface puis pour  $\Delta S$  supérieure à 0,04, le transport contrôle la cinétique globale [121].

Les résultats sur l'ADP montrent également une transition d'une cinétique contrôlée par les processus en surface à une cinétique limitée par le transport pour  $\Delta S$  supérieure à 0,05 [122].

Il semble que la difficulté de relier entre elles ces expériences réalisées dans des conditions expérimentales différentes (notamment de température) pourrait expliquer les divergences observées.

#### 4.3.2.) Morphologie

Les études microscopiques in-situ ont permis d'observer directement les marches et les spirales sur les faces (100) et (101) du KDP [123,124,125]. Elles ont mis en évidence le caractère éminemment non stationnaire de la croissance qui apparaît comme le résultat de plusieurs mécanismes parallèles : dislocations simples, dislocations coopératives et mêmes germinations bidimensionnelles sur les faces pyramidales près des arêtes. On observe généralement des spirales en forme d'ellipses pointues. L'hypothèse d'une anisotropie dans la diffusion de surface pour expliquer ce phénomène semble abandonnée [126]. On s'oriente plutôt sur une anisotropie dans l'étape d'intégration des unités de croissance dans les sites kinks [125].

Si la température n'influe pas sur la morphologie du KDP [116], il n'en est pas de même pour le pH, l'agitation et la sursaturation. Un milieu plus acide ou une agitation plus forte entraînera un allongement du cristal dans la direction (001) [116]. La présence d'inclusions de solvant est également plus rare [122]. Ces inclusions sont également nombreuses à forte sursaturation [117]. Une étude sur l'ADP a montré qu'en augmentant la sursaturation on passe d'un prisme allongé à une forme quasi équidimensionnelle [122].

On observe fréquemment dans la croissance du KDP l'apparition du "tapering" pour des sursaturations faibles : de nouvelles faces de type (0kl) à la rugosité importante apparaissent (Figure 1.21). Elles semblent résulter d'un ralentissement des couches des faces prismatiques et pyramidales pour atteindre leur arête commune. Plusieurs paramètres sont évoqués comme la cause de ce phénomène : température, pH, hydrodynamique, impuretés, sursaturation. Actuellement le rôle des impuretés semble déterminant [127] mais certains auteurs font remarquer que l'ensemble des paramètres cités est plus ou moins étroitement lié à la sursaturation qui serait ainsi le facteur d'influence direct [128]. Une diminution du "tapering" est d'ailleurs constaté quand la sursaturation s'élève [116,122].

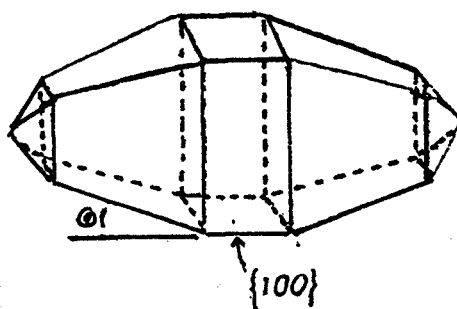


Figure 1.21 : Influence du "tapering" dans la morphologie du KDP.

#### 4.4.) CROISSANCE AVEC IMPURETES

##### 4.4.1.) Influence de l'impureté

Les cations trivalents ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) ont une influence très importante sur la croissance du KDP et de l'ADP à des concentrations inférieures à 100 ppm. On constate que la vitesse de croissance des faces prismatiques du KDP diminue [121] tout comme la vitesse suivant la direction [001] pour l'ADP [118]. L'action de ces impuretés sur la topographie de surface a été examinée par des études microscopiques in-situ [124,125,129]. Les faces pyramidales semblent très faiblement influencées par la présence de ces cations en solution : on note seulement que les marches s'arrondissent [129], la situation est bien différente pour les faces prismatiques. Les impuretés parviennent à bloquer l'avancement des marches en dessous d'une sursaturation critique dépendant de leur concentration [124]. Cette zone peut être attribuée à des impuretés non contrôlées car elle n'existe plus avec des produits extrêmement purs. Un mécanisme de type CABRERA-VERMILYEA peut être pressenti [77]. On observe aucun effet avec une très forte sursaturation.

A faible sursaturation ou en présence de cations trivalents, les spirales tendent vers la forme classique des spirales d'Archimède. L'adsorption isotrope d'impuretés (impuretés anioniques non contrôlées ou cations trivalents) pourrait expliquer ce phénomène par leur contrôle sur la cinétique [125]. L'observation simultanée de marches bloquées et de marches mobiles accrédite l'hypothèse que la vitesse d'une marche dépend de l'histoire de la terrasse qu'elle recouvre [129]. De hautes marches provenant de regroupements sont ainsi détectées [124].

L'influence des cations divalents ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) n'a pas été prouvée sur la cinétique de croissance même si des dosages ont donné des quantités parfois plus importantes que dans le cas de cations trivalents [130].

##### 4.4.2.) Mécanismes envisagés

Les quantités de cations trivalents mesurées montrent qu'ils sont fortement ségrégés dans les secteurs prismatiques ;  $k$  étant le coefficient de ségrégation (rapport de la concentration de l'impureté dans le cristal sur la concentration de l'impureté dans la solution), la différence peut aller pour de faibles sursaturations de  $k$  égal à 50 pour les secteurs prismatiques [130] à  $k$  inférieur à 1 pour les secteurs pyramidaux [131]. On a également pu montrer que  $k$  décroît en fonction de la sursaturation pour les faces prismatiques [130].

Des études spectroscopiques sur le KDP ont mis en évidence la substitution dans le réseau des ions  $\text{H}^+$  par les ions  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  et la création de deux lacunes d'oxygène [132,133]. Une autre étude concernant l'ADP a révélé que l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  n'était pas incorporé sous une forme hydratée [134].

Certains auteurs ont essayé de comprendre l'ordre d'influence  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  sur la croissance du KDP. Les considérations sur les rayons ioniques, les énergies de liaison et les produits de solubilité des hydroxydes sont aujourd'hui abandonnées. On s'oriente vers des hypothèses où l'impureté responsable ne serait pas un cation  $\text{M}^{3+}$  mais des ions hydratés allant de  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  à  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4^-$ . Ces gros ions devraient subir une déshydratation partielle pour l'adsorption ce qui provoquerait un mouvement à contre-courant des molécules d'eau. D'ailleurs leur simple présence pourrait être un obstacle à la diffusion des unités de croissance normales et entraîner de plus un effet local de dilution donc de moindre sursaturation. La stabilité de ces ions hydratés décroît dans l'ordre prévu par l'expérience [118].

La nature réelle de l'impureté est contestée pour  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  [135] ; en effet une étude des différents équilibres chimiques en jeu montre que les impuretés agiraient sous la forme de complexes phosphatés  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HPO}_4)^+$  ou  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HPO}_4)_2^-$ . On a également remarqué que si  $\text{Cr}^{3+}$  était introduit sous forme de chlorure chromique en solution, les faces pyramidales de l'ADP exhibaient un rapport  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cl}^-$  égal à un. Cela suggère qu'afin de satisfaire l'électroneutralité du cristal, le chrome soit bien intégré sous la forme  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  [136]. Cette hypothèse vient alors en contradiction avec la présence de lacunes d'hydrogène signalée plus haut. Il est supposé dans le cas de l'ADP que l'adsorption s'effectue au niveau des marches pour  $\text{Cr}^{3+}$  et sur les terrasses pour  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  [137].

Ces impuretés semblent avoir un rôle au moins indirect sur la présence du phénomène de "tapering" ; en effet le "tapering" augmente à faible sursaturation où justement la concurrence entre les unités normales de croissance et les impuretés est la plus équilibrée.

On a quelquefois rendu responsable de la zone morte de sursaturation des espèces anioniques comme  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  naturellement présentes en solution [125]. Dans cette hypothèse on peut penser alors que ces ions seraient responsables à faible sursaturation à la fois de la zone morte de sursaturation mais aussi de la forme des spirales d'Archimède. En effet ces anions sont probablement assez facilement incorporés au réseau car leur structure est comparable à celle de  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Leur influence ne serait donc importante qu'à faible sursaturation où ils contrôlèrent la cinétique (transition de forme des spirales) puis finiraient par la bloquer.

#### 4.5.) GERMINATION SECONDAIRE

La germination secondaire du KDP reste peu étudiée : des expériences de germination de contact ont montré qu'il y avait deux sortes de cristaux produits : certains apparaissent sans qu'il y ait de dommage visible à la surface du cristal mère alors que d'autres en quantités bien plus importantes sont proportionnels en nombre à l'énergie d'impact. Cette deuxième catégorie apparaît au-dessus d'une valeur critique d'énergie d'impact. Cette valeur est d'autant plus faible que des macromarches sont présentes en surface [138].

## CHAPITRE 2 :

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET MODES OPERATOIRES

Les techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude peuvent être classées en trois groupes :

- des méthodes cinétiques permettant de suivre en continu une précipitation:

- .conductimétrie électrique
- .turbidimétrie
- .granulométrie laser
- .microcalorimétrie

- des méthodes d'observation:

- .microscopie optique
- .microscopie électronique à balayage

- des méthodes d'analyse:

- .spectrophotométrie d'absorption atomique
- .spectrométrie d'émission plasma
- .chromatographie ionique
- .spectroscopie de masse d'ions secondaires



# I. DESCRIPTION DES TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

## 1.1.) METHODES CINETIQUES

### 1.1.1.) Conductimétrie électrique

Elle permet d'obtenir en continu la concentration d'un soluté par mesure de la conductivité électrique de la solution. L'électrode de conductivité est plongée dans la solution qui se trouve dans une cellule constituée d'un vase à double paroi et d'un couvercle ayant plusieurs orifices. Une circulation d'eau à travers les parois du vase permet une thermorégulation de la solution. L'électrode est reliée à un conductimètre (TACUSSEL CD810) dont l'erreur relative est de  $\pm 0,05$  mS dans la gamme de conductivité utilisée (55 - 105 mS).

Le pont des électrodes a été scié pour éviter les dépôts de cristaux pendant la précipitation. L'usure de la couche de noir de platine devient très importante quand l'électrode est plongée dans une solution contenant de très nombreux petits cristaux en aiguilles. Il nous a donc fallu assez souvent effectuer un replatinage de l'électrode. Pour cela l'électrode doit d'abord être immergée dans de l'eau régale à 70°C pour enlever toutes traces de l'ancienne couche de platine abîmée. Ensuite l'électrode subit successivement trois électrolyses: un traitement préparatoire de 3 minutes dans l'acide sulfurique à 5%, un replatinage de 5 minutes dans une solution de platine tétrachlorure (TACUSSEL S/PT) puis une réactivation de 7 minutes dans l'acide sulfurique à 5%.

### 1.1.2.) Turbidimétrie

La turbidité d'une suspension traduit l'affaiblissement d'un faisceau lumineux traversant le milieu suivant la relation :

$$T = \frac{1}{L} \ln \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

$I_0$ ,  $I$  et  $L$  représentent respectivement l'intensité lumineuse incidente, l'intensité lumineuse émergente dans la direction du faisceau incident et la longueur du trajet optique dans le milieu.

Nous avons utilisé la théorie de diffusion de la lumière de MIE pour relier des mesures de turbidité à la répartition granulométrique de la suspension des particules solides. La théorie de MIE a été résumée en ANNEXE B. On en utilise ici uniquement les principaux résultats : la turbidité d'une suspension monodispersée dépend principalement de la longueur d'onde de la radiation lumineuse, du rapport de l'indice de réfraction des particules sur celui du liquide, du nombre de particules par unité de volume de liquide et de la taille des particules. Dans nos expériences, seuls les deux derniers facteurs sont des variables. Mais les systèmes sont polydispersés : la turbidité sera alors la somme des turbidités de chaque tranche granulométrique.

Les mesures turbidimétriques sont réalisées à l'aide d'une phototrode (METTLER DP660) qui est représentée sur la figure 2.1. Une photodiode (1) incorporée à la sonde émet une lumière de longueur d'onde de 660 nm. Après modulation, le faisceau est conduit par une fibre optique (2) vers l'extrémité du capteur et traverse la suspension. La lumière réfléchiée par le miroir concave (3) est convertie par le détecteur (4) en un signal électrique qui est ensuite amplifié et enregistré. L'amplification du signal est réglée (5) de manière à obtenir dans une solution exempte de particule un signal de sortie égal à 1 V.



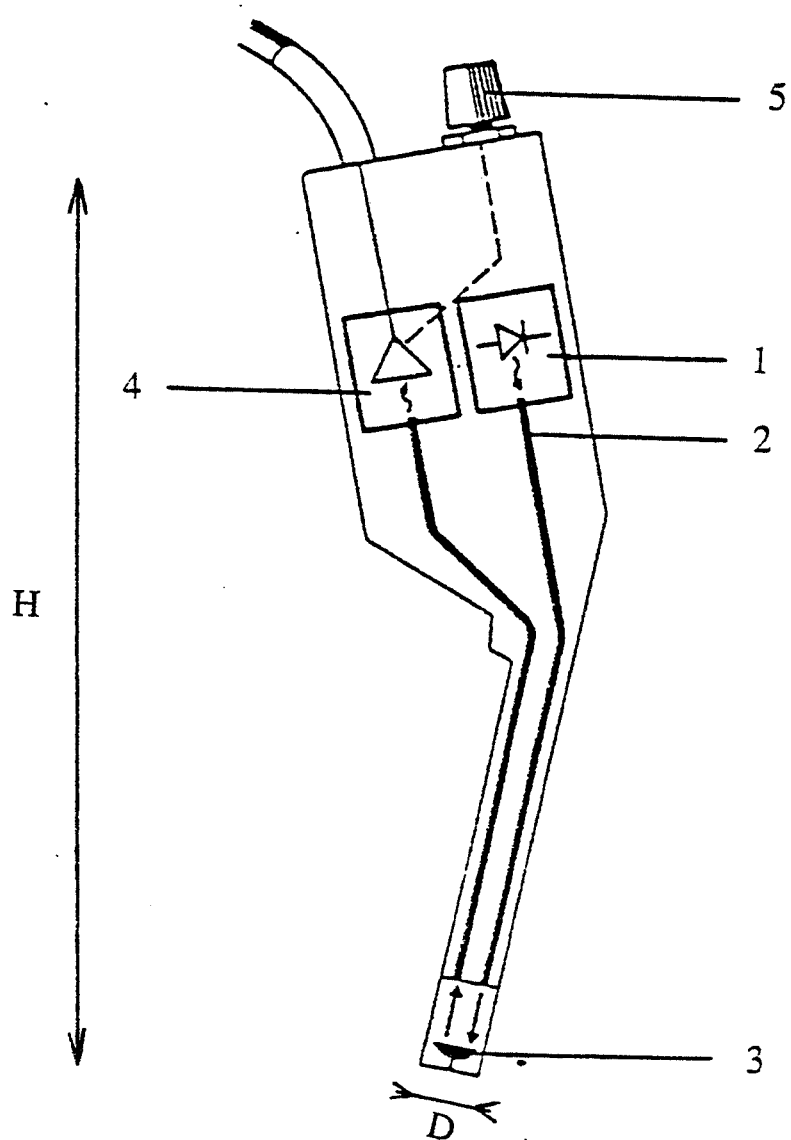


Figure 2.1 : Schéma de la phototrode (  $H = 26 \text{ cm}$  ,  $D = 1 \text{ cm}$  )

Cela correspond à une transmission de 100 % et à une turbidité nulle. Quand des particules apparaissent en solution, le rapport  $I/I_0$ , qui correspond au signal de sortie, diminue ; la turbidité augmente alors suivant la relation :

$$T = -\frac{1}{L} \ln(\text{Signal})$$

soit :

$$\text{Signal} = \exp(-LT)$$

où  $L$  représente le double de la distance entre le miroir et l'extrémité de la fibre optique, soit ici 2 cm. On a représenté sur la figure 2.2 la valeur du signal de phototrode déduite de la théorie de MIE en fonction du rayon des particules de KDP pour des masses constantes. On s'aperçoit que le signal est très sensible dans la gamme de rayons compris entre 0,5 et 2 microns : ces petites particules ont donc une grosse influence sur la turbidité.

### 1.1.3.) Granulométrie laser

La mesure de la répartition granulométrique est effectuée par diffraction d'un faisceau laser Helium-Néon de puissance 5 mW et de longueur d'onde  $\lambda$  égale à 632 nm. Le granulomètre laser (MALVERN Autosizer 1.1) utilise le phénomène de diffraction d'une onde électromagnétique par les contours géométriques des particules en suspension dans la solution. L'angle de la diffraction est d'autant plus important que les particules sont de petite taille. L'analyse de l'intensité traitée sur un micro-ordinateur couplé au granulomètre conduit à la répartition granulométrique de l'échantillon.

Une des hypothèses du traitement numérique est de considérer les particules comme sphériques. Trois modèles de répartition peuvent être utilisés (normal, log-normal, ROSIN-RAMMLER) mais le modèle indépendant, qui ne présuppose aucune fonction de répartition, est le plus adapté en cas de répartition granulométrique polydispersée. La gamme de rayons de particules analysées s'étend de 1 à 94 microns en modèle indépendant.

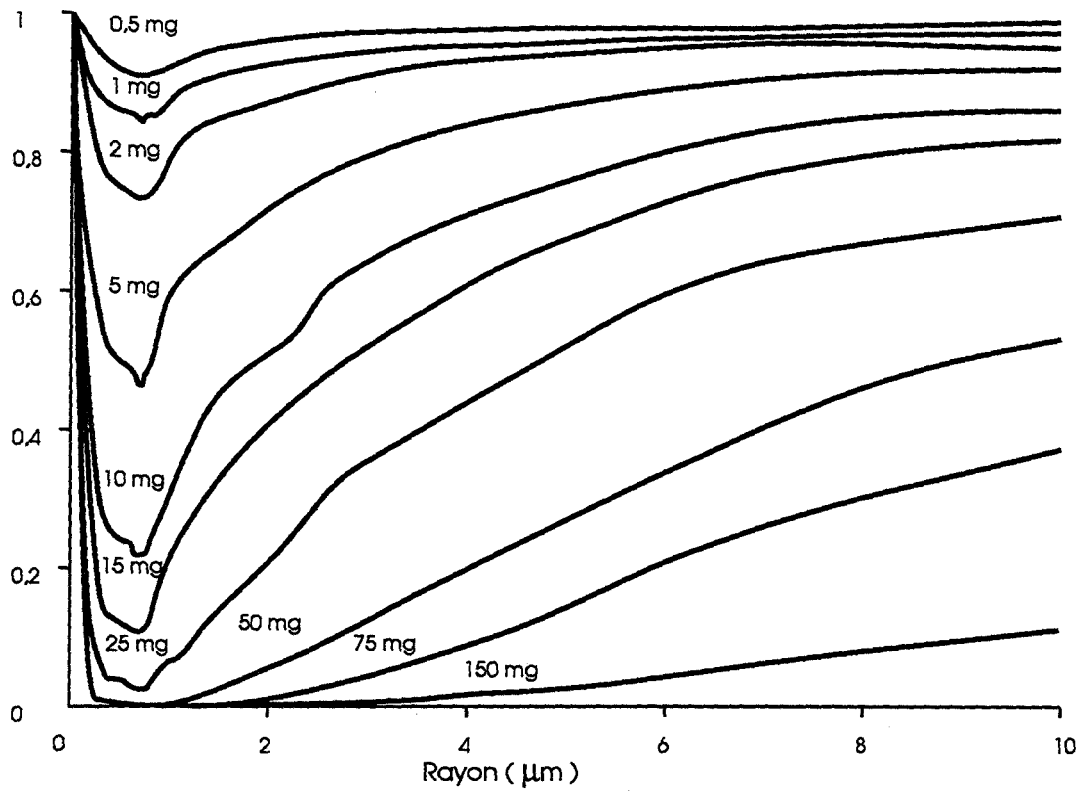
La cellule de mesure a une capacité de 16 ml ; elle est construite en téflon pour éviter toute contamination de la solution. Elle dispose d'une agitation par l'intermédiaire d'un barreau magnétique. La chaleur dégagée par le moteur de l'agitateur rend nécessaire une thermorégulation de la cellule : une circulation d'eau alimentée par un bain thermostaté a donc été créée dans le corps de la cellule ; elle permet de maintenir la température à la valeur désirée.

### 1.1.4.) Microcalorimétrie

Le microcalorimètre utilisé (ARION BCP) permet de mesurer en continu les flux de chaleur instantanés dégagés au cours de la réaction chimique qui se produit en régime isotherme. La température du bloc calorimétrique est réglable et contrôlée par un régulateur électronique : elle est ainsi stable à 0,1°C près pendant plusieurs heures. L'appareil fonctionne en comparant les flux de chaleur fournis d'un côté par la cellule de réaction et de l'autre par la cellule témoin. Les deux cellules sont des tubes en pyrex de 40 mm de hauteur et de 18 mm de diamètre. Aucun système d'agitation ne peut être utilisé. Le raccordement en différentiel des flux-mètres à semi-conducteurs assure une bonne stabilité à la ligne de base.

L'intégration de la courbe dérivée  $dQ/dt$  que l'on obtient en fonction du temps fournit la chaleur  $Q$  dégagée par la réaction en fonction du temps, c'est-à-dire la cinétique de la réaction. L'étalonnage du microcalorimètre est réalisé au moyen du passage d'un courant électrique dans une résistance.

Signal de turbidité (V)



Signal de turbidité (V)

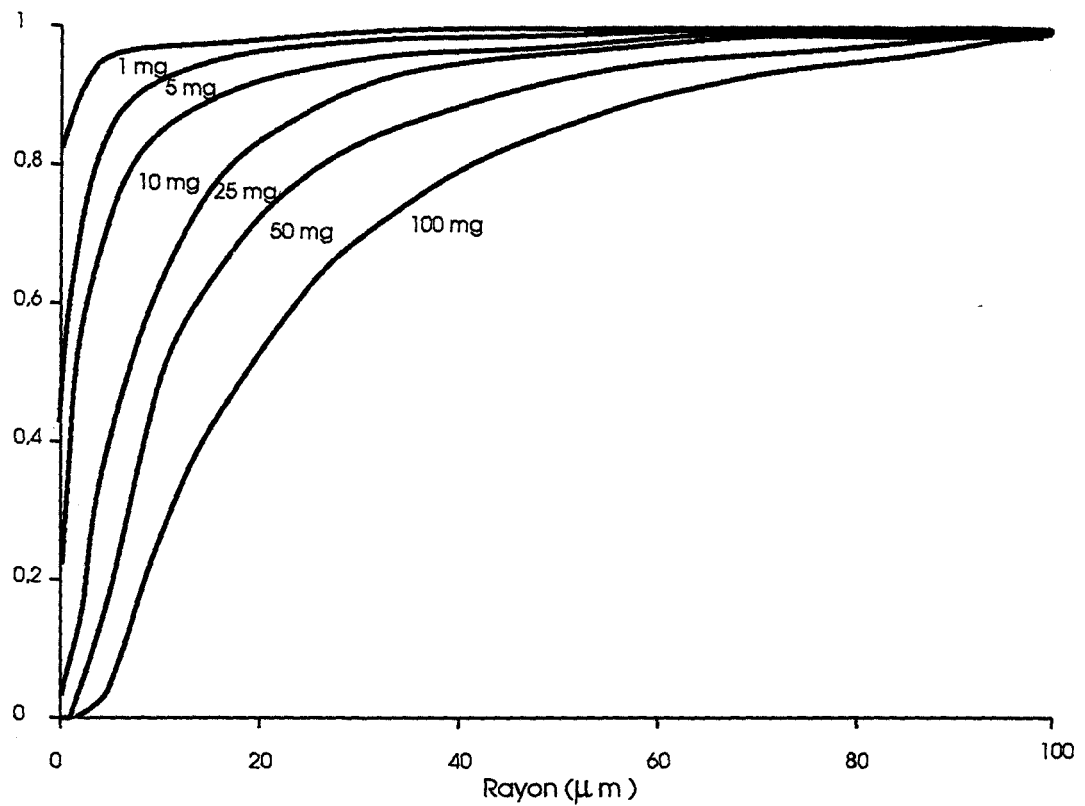


Figure 2.2 : Evolution du signal de turbidité en fonction du rayon des particules pour différentes masses en suspension.

Connaissant ainsi la chaleur dissipée par le courant électrique, l'intégration du signal obtenu fournit une valeur d'étalonnage. L'acquisition numérique des valeurs de  $dQ/dt$  permet ainsi après traitement d'obtenir aisément la courbe représentant la chaleur dégagée en fonction du temps.

## **1.2.) METHODES D'OBSERVATION**

Les cristaux obtenus sont d'abord observés sur un écran vidéo par l'intermédiaire d'un microscope optique (ZEISS Axioskop) permettant un grossissement de 1000 fois. Les cristaux peuvent également être examinés en microscopie électronique à balayage (JEOL).

## **1.3.) METHODES D'ANALYSE**

### **1.3.1.) Spectrophotométrie d'absorption atomique**

Un faisceau de lumière monochromatique de fréquence telle qu'il soit absorbable par l'élément à doser est envoyé dans une vapeur atomique de cet élément. La mesure de l'intensité lumineuse avant et après le passage dans la vapeur atomique permet de déterminer le pourcentage d'absorption. Celui-ci est proportionnel à la concentration de l'élément à doser suivant la loi de BEER-LAMBERT. La solution à analyser pénètre dans l'appareil (PERKIN ELMER) par aspiration à travers un fin tuyau à la sortie duquel elle est transformée en fin brouillard grâce à la combustion de deux gaz, le comburant (protoxyde d'azote) et le combustible (acétylène) : c'est la nébulisation. Les atomes sont maintenus dans leur état fondamental et reçoivent des photons dotés d'une énergie telle qu'elle corresponde à des radiations absorbables par l'élément à doser. Les photons sont émis à l'aide d'une lampe à cathode creuse, spécifique de l'élément.

### **1.3.2.) Spectrométrie d'émission plasma**

Le principe est simple : on fournit à l'atome à l'état de vapeur une énergie supplémentaire pour l'amener à un état excité qui lui permettra ensuite d'émettre des radiations de fréquence donnée. La valeur de cette intensité émise est reliée à la concentration de l'élément à doser. L'originalité réside dans le choix d'un plasma comme source d'excitation. L'appareil (JOBIN YVON) possède un générateur haute fréquence utilisé pour produire un plasma d'argon à l'intérieur d'une torche à plasma. Comme en absorption atomique, il faut nébuliser la solution contenant l'élément à doser. On atteint ainsi des températures beaucoup plus élevées que celles obtenues avec des flammes chimiques d'où l'obtention de très basses limites de détection.

### **1.3.3.) Chromatographie ionique**

C'est une technique de chromatographie en phase liquide qui permet la séparation et le dosage des ions tant organiques qu'inorganiques. Elle se distingue de la chromatographie en phase liquide par l'utilisation d'un échangeur d'ions placé après la colonne de séparation (DIONEX) : il rend possible la détection des ions à doser, le mode de détection étant du type conductimétrique.

### **1.3.4.) Spectroscopie de masse d'ions secondaires**

C'est une méthode d'analyse de surface. Un ion primaire interagit avec une surface soit par diffusion élastique, soit par perte d'énergie, ralentissement et arrêt. Le deuxième processus conduit à l'émission ionique secondaire. En effet lors de la pénétration de l'ion primaire dans la surface, il se développe une cascade de collisions se traduisant par une pulvérisation des atomes de l'échantillon. Le processus s'effectue à la surface du solide, la profondeur de pénétration de l'ion primaire étant faible. Le faisceau pulvérisé est constitué essentiellement d'atomes avec une fraction ionisée, positivement ou négativement. La seconde partie de l'appareil (CAMECA IMS 3F) est constituée d'un spectromètre de masse qui analyse les ions sous forme d'atomes ou d'agrégats d'atomes. La méthode est très sensible et elle permet la détection de quelques ppm. La sensibilité s'étend sur une dynamique de  $10^6$ . Les effets de matrice sont très importants.

## II. MODES OPERATOIRES ET MONTAGES

### 2.1.) CINETIQUES DE PRECIPITATION PAR CONDUCTIMETRIE ET TURBIDIMETRIE

#### 2.1.1.) Montage expérimental et fonctionnement

Il est représenté en figure 2.3. Deux bains thermostatés de 5 litres remplis d'eau permettent la régulation thermique à 0,1°C près de deux cellules de conductimétrie de volume utile égal à 90 cm<sup>3</sup>. Un système d'électrovannes rend possible l'établissement simultané de températures différentes ou identiques à l'intérieur des deux cellules. Deux agitateurs de types différents sont utilisés : un agitateur à barreau magnétique pour la cellule N° 1 et un agitateur à pales pour la cellule N° 2 permettant des vitesses de rotation jusqu'à 600 t.min<sup>-1</sup>.

Un système de filtration (SARTORIUS SM16249 et SM16254)) assure le transfert des solutions entre les deux cellules ainsi que l'ultrafiltration. Il est composé d'un cylindre en inox de 200 ml doté à son extrémité supérieure d'un filtre uni usage qui est une membrane de cellulose à la porosité de 0,2 micron (SARTORIUS SM16535). Placé sous le filtre, un tuyau supportant une pression suffisante assure la liaison avec un compresseur. Le système fonctionne par aspiration à travers le filtre de la solution de la cellule N° 1 ; il y a écoulement dans le cylindre et passage dans la cellule N° 2 de la solution filtrée. Les signaux de conductimétrie et turbidimétrie sont envoyés sur un enregistreur puis sur un micro-ordinateur qui assure l'acquisition des données.

#### 2.1.2.) Etablissement de la loi de solubilité

Cette loi exprimant la concentration de KDP PROLABO Normapur en solution à l'équilibre en fonction de la température a été établie avec sept points. On place 35 g de KDP dans la cellule N° 1 avant d'ajouter 70 cm<sup>3</sup> d'eau permutée. A la température choisie et avec une agitation réalisée à l'aide d'un barreau magnétique, on suit la conductivité de la solution après avoir étalonné le conductimètre à l'aide d'une solution de KCl à 0,1 mole.l<sup>-1</sup>. La dissolution progressant, la conductivité augmente et atteint un palier en moins de 30 minutes avec un excès de KDP solide.

On introduit alors en solution 1 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide chlorhydrique à 32 % pour des raisons qui seront exposées ultérieurement. Après 10 minutes et l'établissement d'une nouvelle valeur stable de conductivité, on filtre la solution saturée ; on en prélève alors trois échantillons de 2 cm<sup>3</sup> que l'on place dans une étuve à 100°C. La pesée du résidu minéral sec permet d'obtenir la valeur de la concentration. La moyenne des trois résultats est répertoriée pour chaque température dans le tableau 2.1.

Température (°C)	12,5	17	22	28,5	34,5	41,5	47
Concentration (g . l <sup>-1</sup> )	200,7	214,1	228,5	255,3	283,1	307,3	329,8

Tableau 2.1 : Variation de la solubilité du KDP avec la température.

La précision est estimée à  $\pm 4$  g.l<sup>-1</sup>. Si on effectue une corrélation linéaire, on obtient la loi suivante avec un coefficient de corrélation égal à 0,998.

$$\text{Concentration (g.l}^{-1}\text{)} = 3,82 \cdot T (\text{°C}) + 149,1.$$

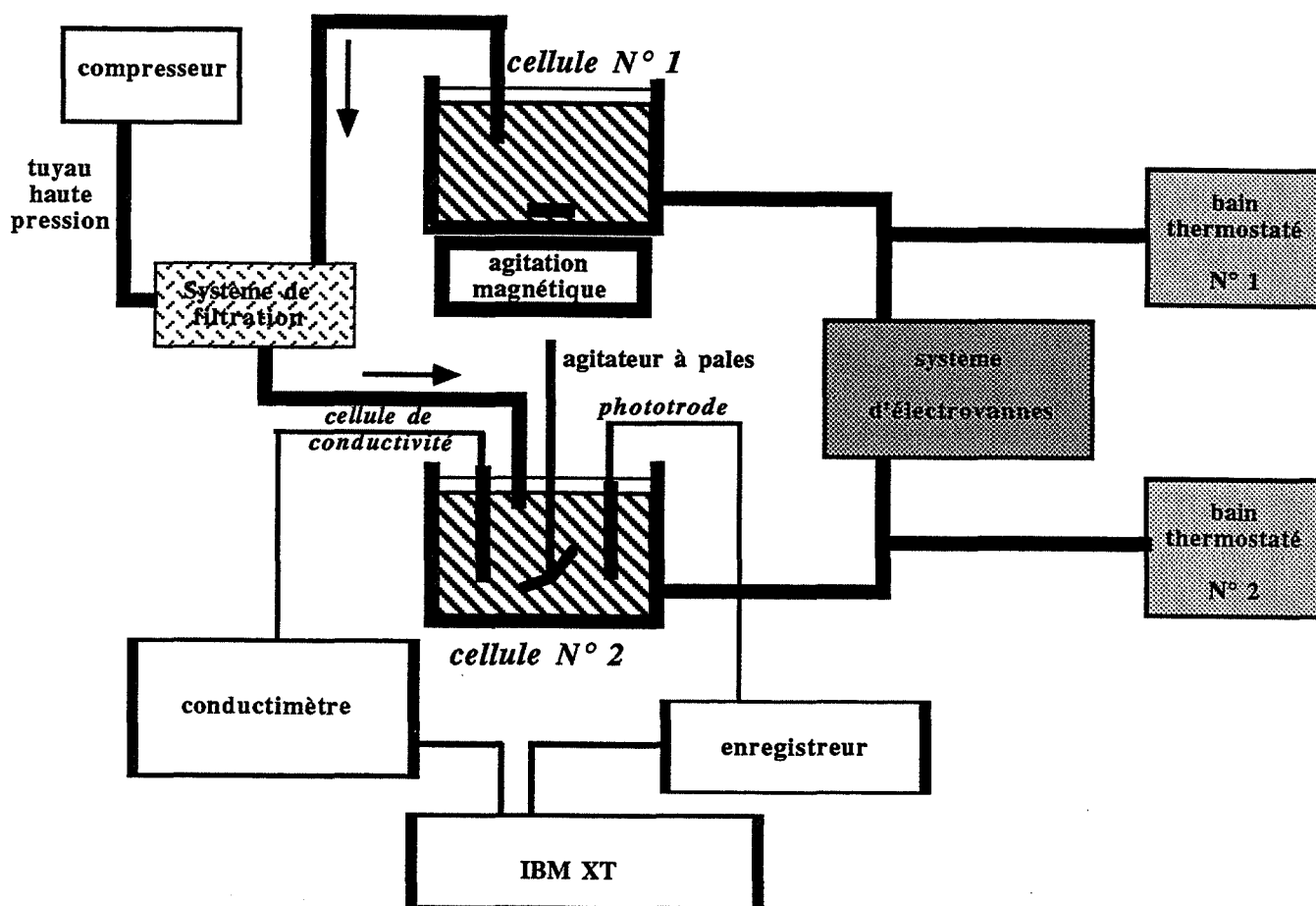


Figure 2.3 : Schéma du montage de conductimétrie et de turbidimétrie

Un autre produit de KDP a été utilisé dans les expériences : KDP MERCK Suprapur. Aucune variation significative n'a été observée dans la loi. Nous avons également vérifié que dans l'intervalle de concentration en KDP de nos expériences la conductivité évoluait linéairement. Il est donc théoriquement possible d'obtenir la concentration en KDP d'une solution à partir de sa valeur de conductivité.

### 2.1.3.) Mode opératoire

On ajoute dans la cellule N° 1 contenant 35 g de KDP un volume de 70 cm<sup>3</sup> d'eau permutée. Le bain N° 1 en assure la régulation à une température  $T_e$ . L'agitation réalisée au moyen d'un barreau magnétique permet d'atteindre la saturation en moins de 30 minutes. La dissolution est suivie par conductimétrie : on atteint un palier à ce moment. Par précaution, on attend 45 minutes avant d'ajouter 1 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide chlorhydrique à 32 %. Après encore 10 minutes, la conductivité se stabilise de nouveau.

Dans les expériences où l'aluminium est utilisé comme impureté, on l'ajoute à ce moment avec une micropipette sous la forme d'un petit volume d'une solution de chlorure d'aluminium à 26 %. On constate que cet ajout ne modifie ni la valeur de la conductivité, ni celle du pH qui reste toujours égal à environ 3,4. On attend 5 minutes après l'addition d'aluminium ou 10 minutes après celle d'acide chlorhydrique si on n'introduit pas d'aluminium, avant de filtrer la solution à 0,2  $\mu\text{m}$  : on en récupère 50 cm<sup>3</sup>.

Le transfert de la solution dans la cellule N° 2 est alors réalisé : celle-ci est thermostatée par le bain N° 1 à une température égale à  $T_e + 5^\circ\text{C}$ . Une opération de surchauffe est alors entreprise pour éliminer des particules ultrafines qui subsisteraient. Elle dure 5 minutes. Nous avons vérifié que la variation de la durée de surchauffe (de 5 à 60 minutes) n'avait aucune influence dans le déroulement ultérieur du phénomène de germination primaire.

L'addition d'acide chlorhydrique est rendue nécessaire pour éviter des précipitations parasites d'hydroxyde d'aluminium ou de phosphate d'aluminium. L'ajout d'aluminium est d'ailleurs toujours réalisé quand la solution est agitée : on a en effet remarqué que des précipités pouvaient parfois apparaître dans des solutions stagnantes dus certainement à des phénomènes de surconcentrations locales. Par suite, pour rendre valable toute comparaison, on ajoute de l'acide chlorhydrique même dans le cas d'expérience sans aluminium. On doit noter que l'ajout d'ions chlorures par l'intermédiaire de chlorure d'aluminium ne représente au maximum que 1 % des ions chlorures introduits avec l'acide chlorhydrique.

En fin de surchauffe, on thermostatise alors la cellule N° 2 par le bain N° 2 qui la régule alors à une température  $T$ , la différence  $T_e - T$  exprimant la sursaturation choisie. Sauf indication contraire, la température  $T$  est toujours fixée à 20°C. Deux cas se présentent alors suivant si l'expérience est réalisée en milieu stagnant ou agité.

#### a/ Milieu stagnant :

La fin de la surchauffe est l'instant initial de l'expérience où on peut commencer à mesurer la conductivité avec l'électrode plongée dans la solution. Il faut limiter à 42°C la valeur de  $T_e$  sous peine d'assister à la germination primaire sans avoir atteint la température  $T$  par refroidissement. On prélève en fin d'expérience deux volumes de 2 cm<sup>3</sup> pour connaître la concentration finale en KDP après étuvage et pesée du résidu minéral sec. Les concentrations initiale et finale étant connues, on obtient la courbe reliant la concentration et le temps au moyen de la courbe expérimentale donnant la conductivité en fonction du temps.

#### b/ Milieu agité :

On attend encore 15 minutes pour que la température descende à  $T$  avant de lancer l'agitation (l'agitateur à pales est utilisé). Si cette opération était réalisée dès la fin de la surchauffe, la

germination primaire pourrait se déclencher avant l'établissement de la température T. Les cristaux d'ensemencement sont introduits alors en même temps que commencent les mesures de conductivité et de turbidité : c'est l'instant initial de l'expérience.

En fin d'expérience, on prélève un volume de 2 cm<sup>3</sup> qu'on filtre (avec un filtre uniusage SARTORIUS 16596) à 0,2 µm. Après étuvage et pesée du résidu minéral sec, on peut déterminer la concentration finale.

On a remarqué que l'usure des plaques des électrodes était parfois sensible au cours d'une expérience durant plusieurs heures à cause des chocs avec les petits cristaux : cela entraîne une dérive du signal et rend donc les résultats difficiles à exploiter. Pour pallier cette difficulté, nous avons utilisé une seconde électrode pour effectuer des mesures ponctuelles de conductivité. La première électrode fournit une mesure en continu qu'on peut estimer fiable entre deux mesures ponctuelles avec la seconde électrode. Connaissant en début et fin d'expérience la concentration et la conductivité (mesurée avec la seconde électrode), on en déduit les concentrations aux instants où sont réalisées les mesures ponctuelles et par suite la concentration dans chaque intervalle de temps. La courbe globale de concentration en fonction du temps se déduit de la juxtaposition de ces portions de courbe.

Il semble important de rappeler certaines définitions qui seront largement utilisées par la suite. La sursaturation S et l'avancement  $\alpha$  de la précipitation pour un réacteur fermé sont définis comme suit :

$$S = \frac{C}{C_e} \quad (2.1) \quad \alpha = \frac{S_i - S}{S_i - 1}$$

où C, C<sub>e</sub> et S<sub>i</sub> sont respectivement la concentration de la solution, la concentration à l'équilibre pour la même température et la sursaturation initiale de l'expérience. Le terme ppm qui sera employé dans la suite se réfère à un rapport massique.

## 2.2.) CINETIQUE DE PRECIPITATION PAR GRANULOMETRIE LASER

On procède exactement comme en conductimétrie jusqu'à la fin de la surchauffe. On règle alors la cellule N° 2 à la température T avec le bain N° 2 puis on attend 15 minutes avant de transférer 16 ml de solution dans la cellule du granulomètre laser thermorégulée à la température T ± 0,3°C (la solution a alors la même température). On place un barreau magnétique dans la cellule et dès que l'agitation commence, on introduit les cristaux d'ensemencement.

## 2.3.) CINETIQUE DE PRECIPITATION PAR MICROCALORIMETRIE

Le mode opératoire est le même que celui suivi en conductimétrie jusqu'à la fin de la surchauffe. On prélève alors 5 cm<sup>3</sup> de la solution avec une micropipette : on les injecte dans un tube en pyrex que l'on bouche. Ce tube est plongé dans le bain N° 2 thermostaté à T, température de la précipitation. Le refroidissement de T<sub>e</sub> + 5°C à T s'effectue dans ce bain. Après une durée égale à 10 minutes le tube est introduit dans le microcalorimètre réglé à la même température : c'est l'instant initial.

En fin d'expérience, on prélève 2 cm<sup>3</sup> de solution ; après passage à l'étuve et pesée, on en déduit l'avancement final. Le dégagement de chaleur fournie par la précipitation étant proportionnel à l'avancement, il est ainsi possible de connaître l'évolution de l'avancement en fonction du temps.

La microcalorimétrie nous a posé de nombreux problèmes qui nous ont fait rapidement abandonner cette technique pour suivre les cinétiques. En effet quand le tube est introduit, sa température n'est jamais exactement celle du microcalorimètre malgré toutes les précautions prises. Il en résulte donc une période d'équilibrage en température qui à la fois perturbe le système et rend



impossible, si la germination primaire est rapide, la distinction entre les pics dus à l'équilibre et ceux dus à la précipitation.

#### **2.4.) TECHNIQUES D'OBSERVATION ET D'ANALYSE : MODES OPERATOIRES**

- Afin d'observer les cristaux au microscope électronique à balayage, il faut les faire sécher sur du papier filtre. Ils sont ensuite métallisés (car le KDP n'est pas conducteur) avec une pellicule d'or d'environ 150 Angströms.
- Les techniques de dosage des cristaux (absorption atomique, spectrométrie d'émission plasma, chromatographie ionique) exigent que les gammes d'étalonnage soient réalisées avec des solutions ayant la même matrice que les solutions contenant les cristaux dissous à doser. La limite de détection pour le fer et l'aluminium est de  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  avec l'absorption atomique et de  $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$  avec la spectrométrie d'émission plasma. Cette dernière technique apparaît comme beaucoup plus sensible mais les solutions doivent être peu chargées en sel. C'est le cas également en chromatographie ionique pour le dosage des chlorures. On parvient à détecter 100 ppm de chlorures mais certaines interférences ont rendu cette technique difficile d'application.
- La spectrométrie de masse d'ions secondaires permet la réalisation de profils de concentration en aluminium à partir de la surface des cristaux. L'épaisseur analysée n'est que de 10 Angströms, mais un système d'abrasion permet l'étude en profondeur. Le KDP étant un isolant, le faisceau primaire incident sera composé d'oxygène sous forme ionique. L'énergie utilisée est égale à 400 nA. Les cristaux seront métallisés avec une couche d'or-palladium de 500 Angströms. Une difficulté importante consiste à trouver des surfaces cristallines les plus planes possibles.

## **CHAPITRE 3 :**

### **INFLUENCE DE L'IMPURETE ALUMINIUM SUR LA GERMINATION PRIMAIRE DU KDP**

Nous avons d'abord indiqué les différentes méthodes que nous avons utilisées pour caractériser la germination primaire.

Nous avons ensuite étudié l'influence de l'aluminium sur la germination primaire pour deux types de conditions hydrodynamiques:

- un milieu stagnant
- un milieu agité

L'ensemble des résultats expérimentaux est alors interprété pour déterminer si l'aluminium joue effectivement un rôle.

Enfin pour terminer un essai de modélisation thermodynamique de l'influence des impuretés sur la germination primaire est présenté.



## I. CARACTERISATION DE LA GERMINATION PRIMAIRE

Nous disposons de deux méthodes pour caractériser la germination primaire d'un composé :

- effectuer un comptage des cristaux
- mesurer la période d'induction

La meilleure caractérisation serait bien sûr de déterminer la vitesse de germination primaire, autrement dit le nombre de cristaux apparus par unité de temps. C'est un objectif difficile à atteindre dans le cadre de nos expériences et surtout laissant libre cours à de nombreuses erreurs d'interprétation. En effet dans un système agité, la germination primaire des premiers cristaux est aussitôt suivie de leur croissance mais elle peut également entraîner une germination secondaire à partir de ces mêmes cristaux. Il devient alors impossible de distinguer les cristaux primaires des cristaux secondaires.

Cette difficulté n'est pas la seule : quelles que soient les conditions hydrodynamiques du système, le comptage ne peut que s'effectuer sur des cristaux ayant atteint une certaine taille, donc après une période de croissance inaccessible à l'expérimentateur : le nombre de cristaux détectables à un instant  $t$  n'est pas forcément égal au nombre de germes créés à l'instant  $t - \Delta t$ ,  $\Delta t$  étant la durée nécessaire à la croissance jusqu'à une taille suffisante.

La croissance de très petits cristaux reste mal connue (voir Chap. 6) : il est donc parfaitement envisageable que la grandeur  $\Delta t$  soit différente suivant le cristal considéré. Nonobstant cette dernière réserve, le comptage des cristaux semble une bonne méthode pour au moins évaluer l'influence de certains paramètres (sursaturation, concentration d'impuretés). On ne doit pas oublier non plus que nos expériences sont réalisées sans maintenir la sursaturation constante : il serait donc illusoire de chercher à établir une relation avec les théories de germination primaire qui exprime des vitesses à l'état stationnaire.

Ces remarques nous semblent utiles pour mieux justifier nos choix. Le comptage des cristaux n'a essentiellement été effectué qu'en milieu stagnant ; dans toutes nos expériences, le nombre final de cristaux est atteint sans qu'il y ait eu de variations significatives de la sursaturation initiale ; bien que celle-ci ne soit pas maintenue constante par un dispositif extérieur, on pourra donc bien admettre qu'on obtient la valeur du nombre de germes créés pour une sursaturation donnée. Cela est dû au fait que nous avons toujours observé l'apparition de l'ensemble des cristaux à l'intérieur d'un laps de temps trop court pour permettre à certains d'entre eux de contribuer par leur croissance à une diminution détectable de la sursaturation.

La mesure de la période d'induction consiste en fait à déterminer le temps s'écoulant entre l'obtention de la sursaturation initiale et l'apparition du premier cristal. Trois possibilités sont offertes :

- observation à l'oeil nu : on considère généralement que  $40\ \mu\text{m}$  est la limite de détection.
- utilisation du signal de phototrode : GOHAR [18] utilisa cette méthode après avoir remarqué que le passage d'un cristal à travers le faisceau entraînait une fluctuation du signal. La sensibilité de l'appareillage influe directement sur la taille minimale du cristal détectable. Cette particularité du signal sera développée au chapitre 6. Dans tous les cas, la détection semble toutefois plus tardive que dans les déterminations à l'oeil nu.
- utilisation du signal de conductivité : c'est la méthode la moins exacte car on détermine la fin de la période d'induction à la variation du signal de conductivité ; la variation minimale détectable correspond à une certaine masse de KDP précipitée ; on conçoit facilement que cette méthode dépend du nombre de cristaux présents. La variation du signal est d'autant plus rapide que leur nombre est important car dans ce cas la diminution de la sursaturation due à la croissance est plus grande.

L'observation à l'oeil nu est en fait la méthode par laquelle le premier cristal est détecté le plus tôt. Elle souffre néanmoins de ne pouvoir être utilisée dans le cas de périodes d'induction très longues pour des raisons pratiques évidentes. Le signal de phototrode ne peut être utilisé en milieu stagnant car les cristaux sédimentent au fond de la cellule. La conductimétrie reste donc souvent la seule méthode possible ; on verra qu'elle permet en fait, malgré ses inconvénients, de décrire les phénomènes avec assez de précision en confirmant les résultats donnés par le comptage de cristaux. Le schéma de la figure 3.1 permet de visualiser les trois techniques de détection en présence.

## II. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 2.1.) SOLUTION STAGNANTE

Les expériences ont été réalisées avec 4 sursaturations : 1,24 ; 1,30 ; 1,32 ; 1,42.

Pour la plus forte des sursaturations, le comptage s'est avéré impossible vu le nombre trop important de cristaux : ceux-ci forment un agglomérat compact au fond de la cellule. Le tableau reproduit le nombre de cristaux obtenus pour différentes sursaturations et concentrations d'aluminium en solution. Deux types de KDP ont été utilisés pour la sursaturation de la solution :

- KDP PROLABO Normapur
- KDP MERCK Suprapur

Trois éléments se détachent de l'analyse du tableau 3.1 :

- le nombre de cristaux primaires augmente en fonction de la sursaturation.
- le nombre de cristaux primaires diminue en fonction de la concentration en aluminium.
- le nombre de cristaux primaires est lié au type de produit utilisé pour la sursaturation en KDP.

La figure 3.2 représente l'évolution de la période d'induction en fonction de la concentration en aluminium pour différentes sursaturations. Les traits verticaux marquent les concentrations limites (suivant les sursaturations) pour lesquelles aucun cristal n'est visuellement détecté après 24 heures. Les points indiqués ont été obtenus à partir de la variation du signal de conductivité.

La détermination du point, pour une sursaturation de 1,42 sans impureté, est un peu douteuse car il semble qu'elle soit intervenue avant l'établissement de la sursaturation initiale. Il y aurait germination avant d'atteindre la température de précipitation.

Les points de la figure 3.2 montrent que quelle que soit la sursaturation, la période d'induction augmente en fonction de la concentration en aluminium et ce d'autant plus vite que la sursaturation est faible.

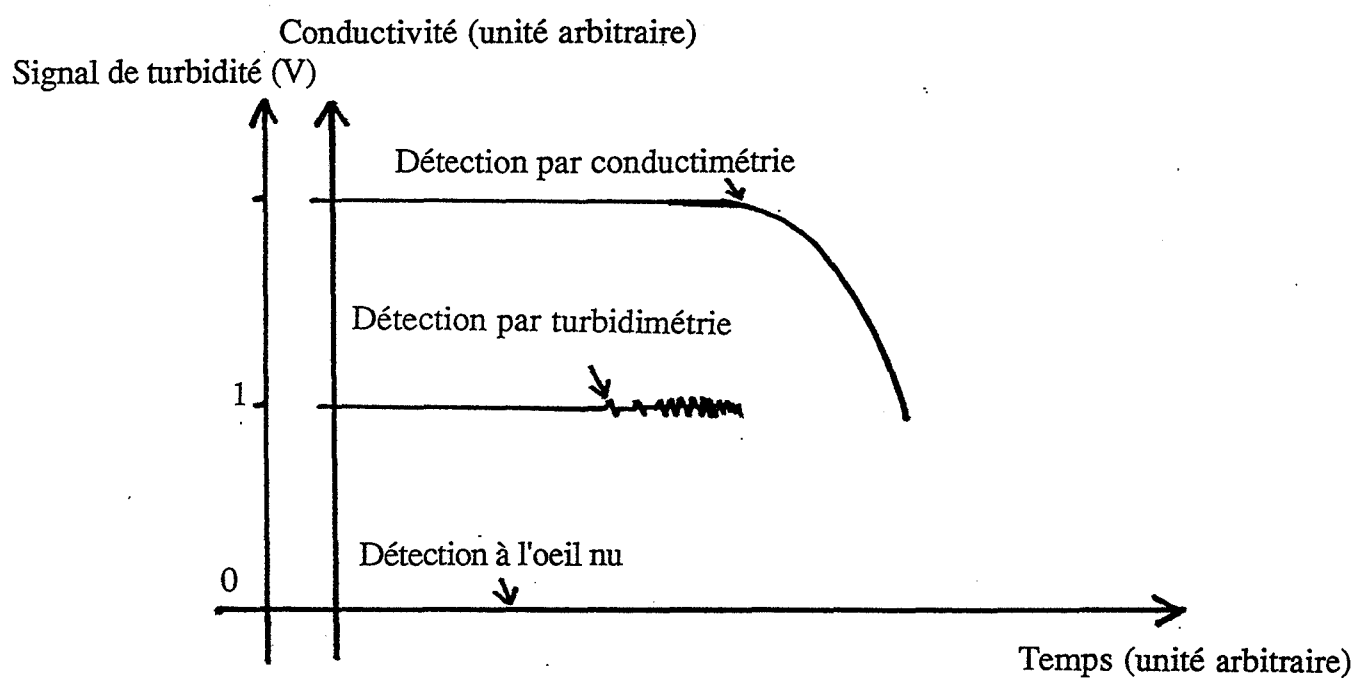


Figure 3.1 : Schématisation des techniques de détection de la période d'induction.

Nature du KDP dissout	Sursaturation initiale	Concentration en aluminium (ppm)	Nombre de cristaux
Prolabo Normapur	1,24	0	4
Prolabo Normapur	1,24	0	4
Prolabo Normapur	1,24	4	2
Prolabo Normapur	1,24	4	2
Prolabo Normapur	1,3	0	10
Prolabo Normapur	1,32	0	35
Prolabo Normapur	1,32	5	35
Prolabo Normapur	1,32	6,5	8
Prolabo Normapur	1,32	8	3
Prolabo Normapur	1,32	11	1
Merck Suprapur	1,24	0	500
Merck Suprapur	1,24	4	240
Merck Suprapur	1,24	10	43

Tableau 3.1 : Nombre de cristaux obtenus pour différentes sursaturations et concentrations d'aluminium en solution (milieu stagnant).

Période d'induction ( h )

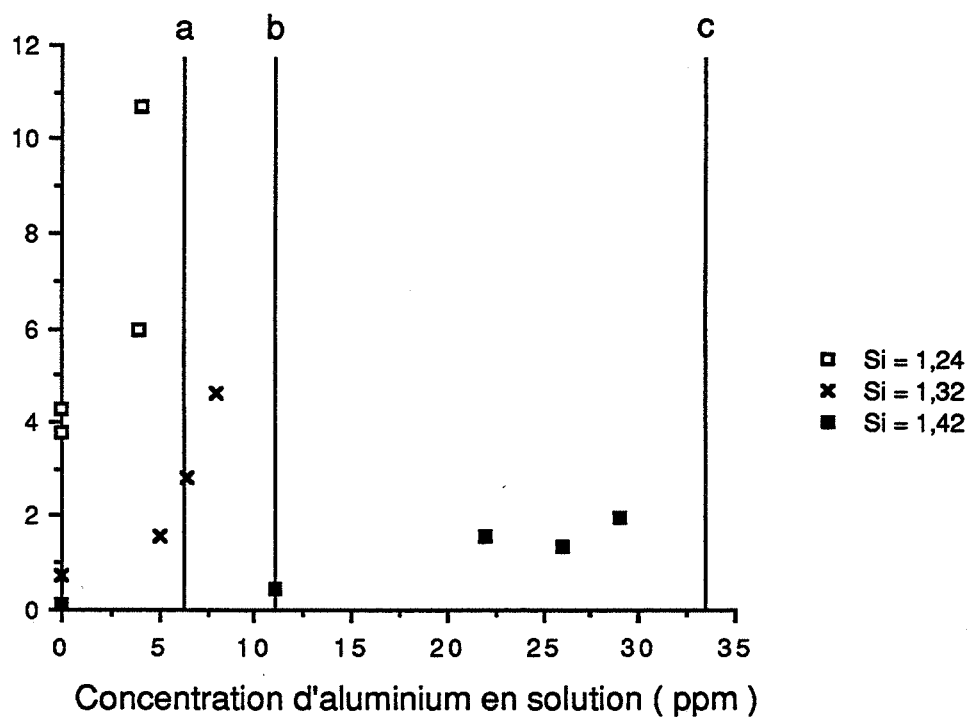


Figure 3.2 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur la période d'induction dans un milieu stagnant pour différentes sursaturations (a,b,c sont les limites de concentrations au-dessus desquelles aucun cristal n'apparaît après 24 heures respectivement pour des sursaturations de 1,24, 1,32 et 1,42).



## 2.2.) SOLUTION AGITEE

Nous avons testé la reproductibilité des durées d'induction pour un milieu sans impureté. La température de la cellule est de 16°C et la sursaturation est égale à 1,26 ; la vitesse d'agitation est fixée à 500 t.min<sup>-1</sup>. La phototrode est utilisée comme moyen de détection. Le tableau 3.2 montre que pour les six expériences réalisées, la durée d'induction va de 12 à 120 minutes : l'irreproductibilité n'est donc pas négligeable. Comme la croissance est un phénomène bien reproductible généralement, on doit en déduire que l'irreproductibilité qui apparaît est surtout due à la germination primaire du KDP.

Numéro de l'expérience	Période d'induction (min)
1	25
2	64
3	91
4	124
5	25
6	115

Tableau 3.2 : Mise en évidence avec la phototrode de l'irreproductibilité de la période d'induction ( T = 16 °C, Si = 1,26, 500 t.min<sup>-1</sup>)

L'influence des conditions hydrodynamiques est très importante sur la valeur de la période d'induction ; les points expérimentaux de la figure 3.3 montrent que pour une sursaturation identique, la période d'induction augmente quand la vitesse d'agitation diminue dans une solution sans impureté. Un renseignement important pour la suite de l'étude sur la germination secondaire est à signaler : à une vitesse de 500 t.min<sup>-1</sup> on n'observe aucune germination avec une sursaturation initiale égale à 1,20. On doit noter que les points correspondant à des solutions agitées sans impureté ont été déterminés par observation visuelle alors que les autres l'ont été par conductimétrie.

Si on ajoute de l'aluminium comme impureté, on se rend compte que la période d'induction augmente quelles que soient les conditions hydrodynamiques. L'irreproductibilité devient également encore plus importante.

Ces résultats sont confirmés sur la figure 3.4. On utilise une vitesse d'agitation identique de 500 t.min<sup>-1</sup> et on examine pour différentes sursaturations la valeur des périodes d'induction en fonction de la concentration en aluminium. Les périodes d'induction dépassant 2 heures ont été déterminées avec la phototrode ; pour les autres, l'observation visuelle a été choisie. Cette figure est à rapprocher de la figure 3.2 obtenue avec des milieux stagnants. Quand la sursaturation augmente, la période d'induction diminue pour une même concentration en aluminium. Si on compare les deux figures, on s'aperçoit qu'avec une vitesse d'agitation de 500 t.min<sup>-1</sup>, la période d'induction est quasi inexistante pour une sursaturation de 1,31 avec 10 ppm d'aluminium alors qu'elle dépasse 4 heures en milieu stagnant pour une sursaturation supérieure (1,32) et une concentration en aluminium inférieure (8 ppm). L'agitation permet donc de limiter l'influence de l'aluminium sur la période d'induction.

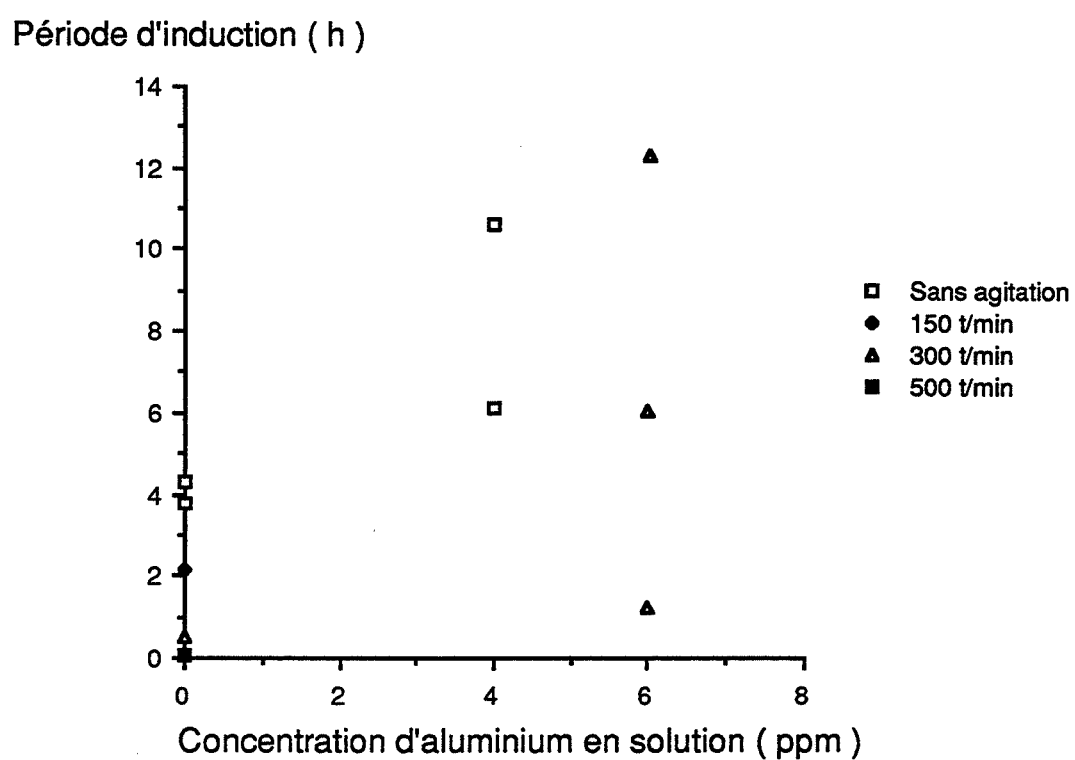


Figure 3.3 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur la période d'induction avec une sursaturation égale à 1,24 pour différentes conditions hydrodynamiques.

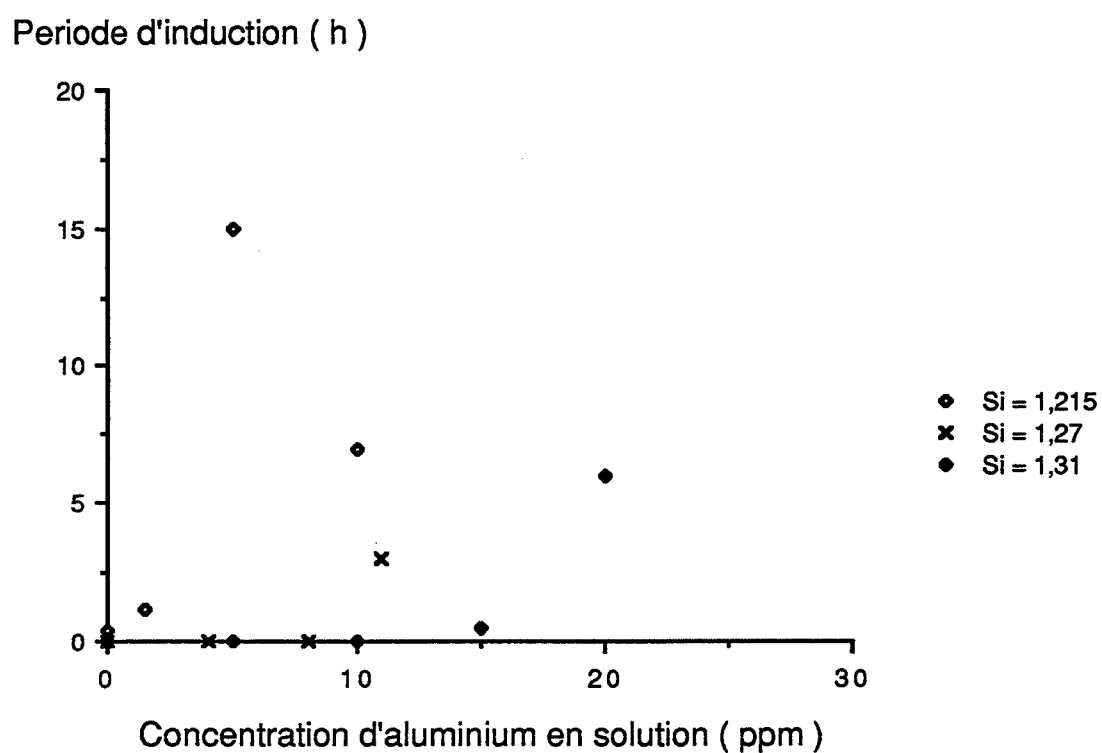


Figure 3.4 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur la période d'induction et pour différentes sursaturations avec une vitesse d'agitation de  $500 \text{ t.min}^{-1}$

### Remarque:

L'influence du chromate de potassium sur la germination primaire du KDP a été étudiée avec les mêmes conditions expérimentales. La concentration en impureté est de 100 ppm. Comme le montre le tableau 3.3, les six expériences réalisées ont révélé que le chromate de potassium n'avait aucun effet évident sur la valeur de la période d'induction : les valeurs vont de 25 à 140 minutes et se trouvent donc en gros dans le même intervalle que précédemment en milieu sans impureté. L'irreproductibilité des résultats est également du même ordre.

Numéro de l'expérience	Période d'induction (min)
1	32
2	148
3	38
4	57
5	88
6	26

Tableau 3.3 : Mise en évidence avec la phototrode de l'irreproductibilité de la période d'induction en présence de chromate de potassium ( $T = 16^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Si} = 1,26$ ,  $500 \text{ t.min}^{-1}$ )

## III. INTERPRETATION DES RESULTATS ET CONCLUSIONS

### 3.1.) RESULTATS GENERAUX

La germination primaire qui se déroule dans nos cellules a lieu au sein de la solution ; il ne s'agit pas d'une germination primaire hétérogène due à la présence d'un support constitué par les parois de verre des cellules. En effet, statistiquement, les cristaux sont observés avec une répartition égale au fond de la cellule ; si l'effet de paroi était prépondérant, les cristaux seraient inégalement répartis avec une plus forte concentration au pied des parois latérales. Les cristaux se forment au sein de la solution et quand ils atteignent une taille suffisante, ils sédimentent au fond de la cellule.

La germination primaire du KDP est favorisée par une forte sursaturation quelles que soient les conditions hydrodynamiques : c'est un résultat très classique qui découle de toutes les théories cinétiques ou thermodynamiques de la germination primaire.

L'agitation de la solution sursaturée facilite la germination primaire du KDP : en effet on observe dans ce cas une diminution de la période d'induction ; comme la croissance n'est pas influencée par les conditions hydrodynamiques (voir Chap. 4), cette diminution ne peut qu'être due à une étape de germination primaire plus courte.

### 3.2.) DIFFICULTES DANS L'UTILISATION DE LA PERIODE D'INDUCTION

Il est un peu risqué d'utiliser l'argumentation d'une période d'induction plus longue pour attribuer à une impureté un effet défavorable sur la germination primaire. Si la croissance est également influencée par l'impureté, on peut attribuer à un effet sur la germination primaire une augmentation de la période d'induction alors qu'il ne s'agit que d'une croissance ralentie par l'impureté. Dans notre cas, l'aluminium a une influence défavorable sur la croissance (voir Chap. 5) ; pour cette raison, nous avons préféré raisonner sur le nombre de cristaux obtenus pour examiner la germination primaire du KDP en présence de l'aluminium.

Pour justifier le bien fondé de cette remarque, on peut relier par une droite les valeurs des paliers finaux (exprimés en avancement) pour une même sursaturation correspondant à des concentrations en ions aluminium différentes (voir Figure 5.7). L'intersection de la droite avec l'axe des abscisses fournit une concentration extrapolée en aluminium pour laquelle l'avancement est nul. Si on compare cette valeur avec celle pour laquelle aucun cristal n'est détecté après 24 heures, on peut s'apercevoir dans le tableau 3.4 que les différences sont très faibles.

Tout se passe comme si une période d'induction infinie correspondait en fait à un palier d'avancement suffisamment faible pour que la croissance ne soit pas détectable. Il n'y a aucune raison pour laquelle l'avancement (mesure de la croissance) tende vers zéro pour une concentration en aluminium égale à celle qui inhiberait la germination primaire. La période d'induction est donc une grandeur à manier avec beaucoup de précautions: une inhibition de la germination primaire pourrait être seulement un blocage précoce de la croissance.

Sursaturation initiale	Concentration en aluminium pour laquelle aucun cristal n'est détecté après 24 h (ppm)	Concentration extrapolée en aluminium pour laquelle l'avancement est nul (ppm)
1,24	6	5
1,32	13	11
1,42	33	34

Tableau 3.4 : Comparaison entre les notions d'inhibition de la germination primaire et de croissance infiniment faible (milieu stagnant).

### 3.3.) EFFETS DES IMPURETES

L'aluminium a une influence défavorable sur la germination primaire du KDP ; la période d'induction augmente mais ce n'est pas seulement un effet sur la croissance car le nombre de cristaux diminue également. Au-dessus d'une certaine concentration en aluminium, il n'est pas exclu que la germination primaire soit même impossible. La présence d'une agitation tend à limiter l'influence de l'aluminium.

Les deux types de KDP utilisés par la sursaturation de la solution ont montré des différences dans le nombre de cristaux produits par germination primaire. L'explication réside vraisemblablement dans la présence de fer dans l'un des produits (voir Chap. 5) ; en solution il constitue alors une impureté non contrôlée pour la germination primaire du KDP.

L'irreproductibilité observée dans la détection des périodes d'induction a tendance à encore augmenter en présence de l'aluminium : c'est une nouvelle preuve de son influence sur la germination primaire car si seule la croissance était perturbée, on n'observerait pas de telles variations.

Le chromate de potassium n'a aucun effet sur la germination primaire du KDP jusqu'à des concentrations de 100 ppm. Ce résultat vient en contradiction avec certains travaux [113] qui montrèrent que cet ion diminuait la période d'induction pour la même concentration.

#### IV. ESSAI DE MODELISATION THERMODYNAMIQUE DE L'INFLUENCE DES IMPURETES SUR LA GERMINATION PRIMAIRE

Il nous a paru intéressant de tenter d'adapter le modèle thermodynamique de COURNIL [3] sur la germination primaire de solutions sursaturées à la germination primaire en présence d'impuretés. Le principal résultat de ce modèle est d'obtenir une valeur d'enthalpie libre continuellement décroissante quand le degré d'association des germes augmente. La période d'induction est interprétée comme étant la partie où l'association se fait avec une décroissance infime de l'enthalpie libre ce qui peut être assimilé à un pseudo-palier. Nous avons voulu vérifier si la présence d'impuretés pouvait dans certaines conditions provoquer un allongement de ces pseudo-paliers ou même un blocage de la germination.

On considère une solution non parfaite d'un solvant 0 comprenant également un soluté A et une "impureté" qui est un soluté B. La non-idéalité de la solution est attribuée à la présence d'associations du type  $A_iB_j$  à côté des monomères  $A_1$  et  $B_1$ . L'objectif est de déterminer la valeur de l'enthalpie libre pour tous les degrés possibles d'association du système.

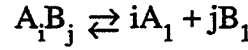
L'association d'un système est caractérisée par  $M$  et  $M_B$  qui sont respectivement la valeur maximale de  $i + j$  et la valeur maximale de  $j$ . Il est a priori intéressant de pouvoir tracer une surface représentant l'enthalpie libre en fonction de deux paramètres  $M$  et  $M_B$  : ainsi partant d'une solution sursaturée avec uniquement des monomères de A et de B, on pourrait en déduire les chemins réactionnels les plus favorables pour évoluer vers des associations de tailles de plus en plus importantes. La découverte sur cette surface d'éventuels maxima locaux (régions où les variations d'enthalpies libres sont positives) permettrait de donner une signification théorique précise à l'allongement des périodes d'induction observé expérimentalement.

On notera que le passage d'un degré d'association  $M$  à un degré d'association  $M + 1$  n'est pas toujours possible d'un simple point de vue logique. Par exemple, on n'obtiendra jamais le système ( $M = 3$ ,  $M_B = 2$ ) à partir des systèmes ( $M = 2$ ,  $M_B = 1$  ou 0) mais ce sera possible à partir du système ( $M = 2$ ,  $M_B = 2$ ). La détermination de l'enthalpie libre  $G$  qui va suivre a été résumée ; seules les grandes étapes du calcul figurent.

Les hypothèses sont celles du modèle des solutions associées de PRIGOGINE et DEFAY [4] :

- la solution constituée du solvant 0, des monomères  $A_1$  et  $B_1$  ainsi que des associations  $A_iB_j$  est supposée parfaite.

- l'équilibre suivant est effectif :



La condition d'équilibre s'écrit :

$$\mu_{ij} = i \mu_{A_1} + j \mu_{B_1} \quad (3.1)$$

soit, en explicitant :

$$\mu_{ij}^* + RT \ln x_{ij} = i \left[ \mu_{A_1}^* + RT \ln x_{A_1} \right] + j \left[ \mu_{B_1}^* + RT \ln x_{B_1} \right] \quad (3.2)$$

où  $\mu_{ij}^*$ ,  $\mu_{A_1}^*$ ,  $\mu_{B_1}^*$  sont respectivement les potentiels chimiques de référence en solution de "l'agrégat"  $A_i B_j$ , du monomère  $A_1$ , du monomère  $B_1$  et  $x_{ij}$ ,  $x_{A_1}$ ,  $x_{B_1}$  les fractions molaires correspondantes (les coefficients d'activité ont été pris égaux à l'unité).

L'expression de  $\mu_{ij}^*$  est délicate ; elle fait a priori intervenir un modèle de structure et d'interaction dans cet "agrégat". On l'envisage comme une gouttelette solution de A et B et on fait jouer les effets de surface. L'impureté intervient par le terme  $W_{AB}$  qui est un terme d'interaction issu du modèle des solutions régulières.  $\gamma$  est une constante contenant un terme d'énergie de surface,  $\mu_A^+$  et  $\mu_B^+$  sont des potentiels de référence dans l'agrégat. On a donc :

$$\mu_{ij}^* = i \left[ \mu_A^+ + W_{AB} \left( \frac{j}{i+j} \right)^2 + RT \ln \frac{i}{i+j} \right] + j \left[ \mu_B^+ + W_{AB} \left( \frac{i}{i+j} \right)^2 + RT \ln \frac{j}{i+j} \right] + \gamma (i+j)^{2/3} RT \quad (3.3)$$

On combine (3.2) avec (3.3) et on pose :

$$x_{As} = \exp \frac{[\mu_A^+ - \mu_{A_1}^*]}{RT} \quad \text{et} \quad x_{Bs} = \exp \frac{[\mu_B^+ - \mu_{B_1}^*]}{RT} \quad (3.4)$$

$x_{As}$  et  $x_{Bs}$  apparaissent comme les fractions molaires à l'équilibre de A et B s'ils n'étaient pas mis en présence l'un de l'autre en solution.

On obtient alors :

$$\frac{x_{ij}}{(x_{A_1})^i (x_{B_1})^j} = \frac{1}{(x_{As})^i} \cdot \frac{1}{(x_{Bs})^j} \cdot \frac{(i+j)^{i+j}}{i^i \cdot j^j} \cdot \exp \left[ -\gamma (i+j)^{2/3} \right] \cdot \exp \left[ \frac{-W_{AB}}{RT} \cdot \frac{ij}{i+j} \right] = K_{ij} \quad (3.5)$$

L'enthalpie libre G s'exprime par :

$$G = n_0 \mu_0' + \sum_{ij} n_{ij} \mu_{ij} \quad (3.6)$$

où  $n_{ij}$  est le nombre de moles de  $A_{ij}$ .

Les bilans matière de A et B s'écrivent :

$$n_A = \sum_{ij} i n_{ij} \quad \text{et} \quad n_B = \sum_{ij} j n_{ij} \quad (3.7)$$

$n_A$  et  $n_B$  représentent les nombres de moles de A et B en solution.

Si on combine (3.1), (3.6) et (3.7), on obtient :

$$G = n_0 \mu_0 + n_A \mu_{A_1} + n_B \mu_{B_1} \quad (3.8)$$

( $n_0$  est le nombre de moles de solvant).

$\mu_{A_1}$  et  $\mu_{B_1}$  ont été définis en (3.2) ;  $\mu_0$  s'écrit :

$$\mu_0 = \mu_0^* + RT \ln x_0 \quad (3.9)$$

or :

$$x_0 = 1 - \sum_{ij} x_{ij} \quad (3.10)$$

Donc, si on calcule  $x_{A_1}$  et  $x_{B_1}$ , tous les termes de G sont connus à une constante additive près ( $\mu_0^*$ ,  $\mu_{A_1}^*$  et  $\mu_{B_1}^*$  sont inconnus) car (3.5) s'écrit aussi :

$$x_{ij} = K_{ij} \cdot (x_{A_1})^i \cdot (x_{B_1})^j \quad (3.11)$$

En remarquant que :

$$\frac{n_A}{n_0} = \sum_{ij} x_{ij} \left(i + \frac{n_A}{n_0}\right) \quad \text{et} \quad \frac{n_B}{n_0} = \sum_{ij} x_{ij} \left(j + \frac{n_B}{n_0}\right) \quad (3.12)$$

On arrive à un système de 2 équations à 2 inconnues :

$$(3.13) \quad \begin{cases} \frac{n_A}{n_0} = \sum_{ij} K_{ij} (x_{A_1})^i (x_{B_1})^j \left(i + \frac{n_A}{n_0}\right) \\ \frac{n_B}{n_0} = \sum_{ij} K_{ij} (x_{A_1})^i (x_{B_1})^j \left(j + \frac{n_B}{n_0}\right) \end{cases}$$

La résolution de ce système s'effectue numériquement par la méthode de Newton.



Pour l'instant, les premiers essais n'ont pas permis de mettre en évidence une influence notable de la présence de l'impureté B. Pour une valeur de M donnée, quelque soit le nombre maximal d'unités B ( $M_B$ ) constituant les germes, la valeur de G n'est pas sensiblement modifiée. Cette insensibilité à l'impureté vient en contradiction avec nos résultats expérimentaux. Deux éventualités sont possibles :

- le modèle d'interaction choisi entre A et B n'est pas adapté.
- un modèle thermodynamique ne peut rendre compte du rôle des impuretés dans la germination primaire ; un modèle cinétique serait alors plus apte à expliquer les phénomènes, peut-être dans le cadre d'une extension d'un modèle de croissance comme le suggère BOISTELLE [20].

## **CHAPITRE 4 :**

### **CROISSANCE DE CRISTAUX DE KDP ISSUS D'UN PROCESSUS DE GERMINATION PRIMAIRE**

A partir de résultats expérimentaux de cinétique exprimant un avancement global de la précipitation en milieu stagnant, on a recherché dans un premier temps une méthode permettant de connaître la vitesse de croissance linéaire d'un cristal.

La corrélation de cette vitesse avec différentes lois de mécanismes théoriques est alors étudiée:

- germination bidimensionnelle
- transfert en solution
- BCF

Des mesures de taille de cristaux sont également utilisées pour vérifier la loi retenue dans des cas où notre méthode est inapplicable (croissance initiale, croissance en milieu agité).

Enfin en reliant cette étude à des travaux antérieurs, un mécanisme de croissance du KDP est proposé.



## I. INTRODUCTION

Dans cette partie, on s'attachera à déterminer la relation entre la vitesse de croissance linéaire (vitesse de croissance perpendiculairement à une face) et la sursaturation de la solution pour des cristaux créés par germination primaire.

Les expériences ont d'abord été réalisées dans un milieu stagnant. Après l'établissement de la sursaturation, la germination primaire se déclenche et les cristaux formés se développent : c'est la loi de croissance de ces cristaux qu'on cherche à déterminer.

Cinq sursaturations initiales Si différentes ont été utilisées pour le KDP du type PROLABO Normapur : 1,42 ; 1,30 ; 1,32 ; 1,27 ; 1,24 et une seule pour le KDP du type MERCK Suprapur : 1,24.

La figure 4.1 représente l'évolution de la sursaturation en fonction du temps dans les six cas cités. On ne doit pas oublier que le nombre de germes issus de l'étape de germination primaire est différent dans chaque cas : ce nombre décroît avec la sursaturation initiale pour le produit PROLABO. Dans le cas du produit MERCK, une sursaturation initiale de 1,24 produit un nombre de cristaux qui est seulement dépassé avec le produit PROLABO si on utilise la plus forte des sursaturations initiales.

La forme des courbes obtenues s'explique ainsi en partie : plus le nombre de cristaux est élevé, plus la surface cristalline disponible pour la croissance globale sera importante ; on aura donc des variations de sursaturation en début de précipitation qui seront d'autant plus rapides dans ce cas. Cet effet est d'ailleurs amplifié par la valeur de la sursaturation initiale quand on compare les courbes obtenues avec le produit PROLABO : la raison en est cette fois une vitesse de croissance linéaire plus élevée.

Une dernière constatation s'impose : les valeurs finales d'avancement du phénomène de précipitation sont différentes suivant la sursaturation initiale et le produit utilisé pour la saturation. Après avoir atteint un certain niveau de sursaturation, on observe des sortes de paliers après l'établissement desquels aucune variation de sursaturation n'est plus détectable. Pour un même produit, les courbes tendent d'autant plus vite vers ce pseudo-palier que la sursaturation initiale est importante ; une sursaturation initiale élevée permet d'obtenir une plus faible sursaturation finale.

Seule l'utilisation du produit MERCK ou d'une forte sursaturation initiale pour le produit PROLABO ( $S_i = 1,42$ ) conduit à atteindre le palier d'équilibre thermodynamique.

Les courbes de la figure 4.1 vont être traitées afin de pouvoir déterminer l'évolution de la vitesse de croissance linéaire en fonction de la sursaturation ; dans ces conditions, on s'affranchit du nombre différent de cristaux suivant les courbes et on pourra savoir si la valeur de la sursaturation initiale influe réellement sur les vitesses de croissance linéaires.

## II. DETERMINATION EXPERIMENTALE D'UNE VITESSE DE CROISSANCE LINEAIRE

Plusieurs hypothèses sont nécessaires pour effectuer cette détermination :

- On se place après la fin de la période d'induction. Le nombre de cristaux est considéré comme constant. Comme nous sommes en milieu stagnant, le nombre de cristaux ne va plus varier après cette période.
- Les cristaux sont assimilés à des sphères pour simplifier le calcul.
- Ils sont supposés identiques: cette hypothèse est justifiée par l'observation car les différences de taille observées n'excèdent pas le rapport 2/1 tout au long de leur croissance.

## Sursaturation

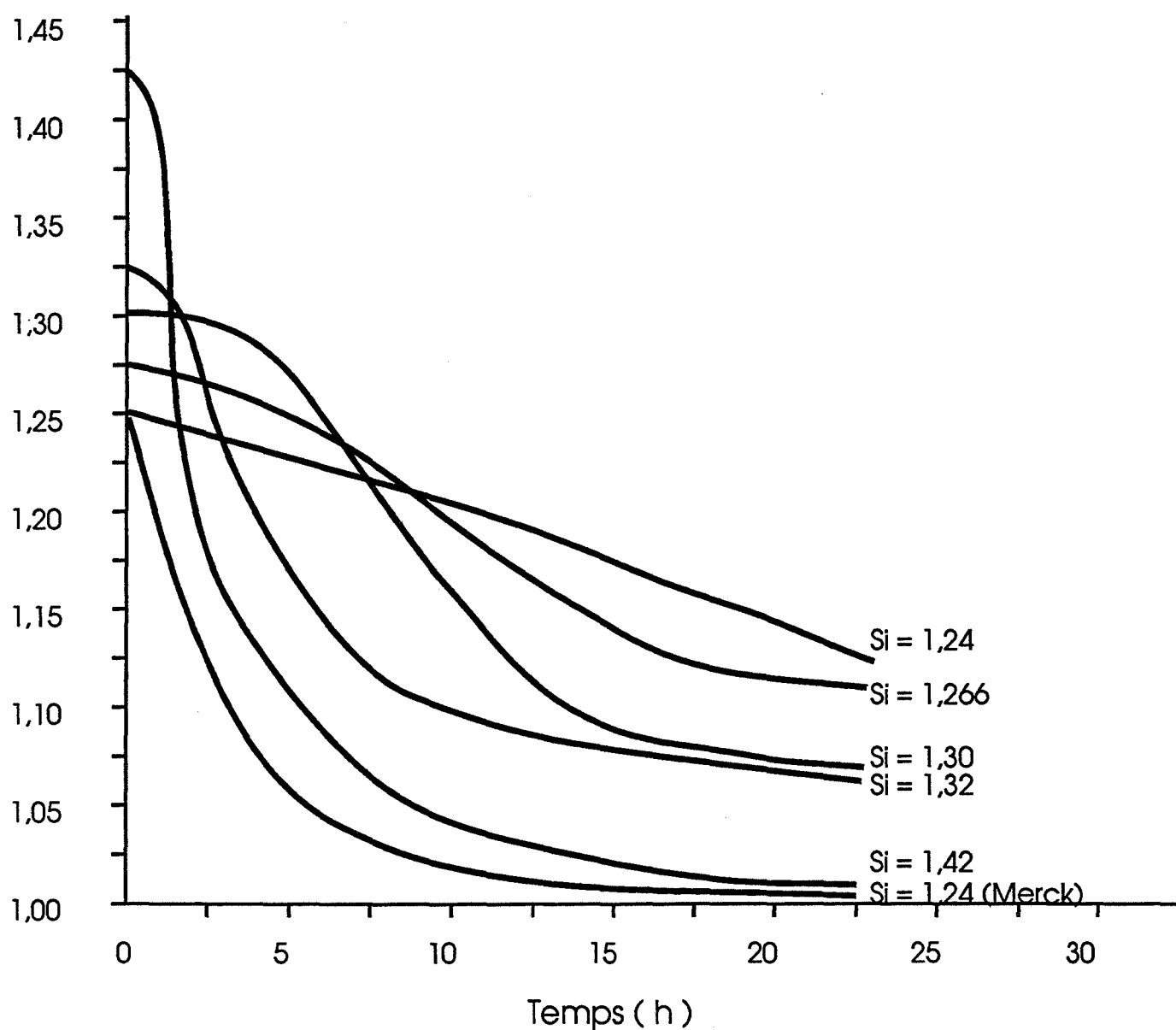


Figure 4.1 : Influence de la sursaturation initiale sur la cinétique de précipitation (milieu stagnant).

La vitesse de croissance linéaire s'exprime par le terme  $dr/dt$ .

Le bilan massique du KDP s'écrit :

$$C_i - C = \frac{4}{3} \pi \frac{N}{V} \rho r^3 \quad (4.1)$$

$C_i$  et  $C$  expriment les concentrations de KDP en solution à l'instant initial et à l'instant  $t$ .  $N$ ,  $V$ ,  $\rho$  et  $v$  représentent respectivement le nombre de cristaux, le volume de solution, la masse volumique du KDP et le rayon commun des cristaux à l'instant  $t$ .

La forme différentielle de ce bilan est :

$$\frac{dC}{dt} = -4 \pi \frac{N}{V} \rho r^2 \frac{dr}{dt} \quad (4.2)$$

La concentration et la sursaturation sont reliées par :

$$S = \frac{C}{C_e} \quad (2.1)$$

où  $C_e$  est la concentration de KDP à l'équilibre pour la température de précipitation.

On déduit  $r^2$  de (4.2) et en combinant avec (4.1) et (2.1), on obtient :

$$\frac{dr}{dt} = - \left[ \frac{V C_e}{36 \pi \rho N} \right]^{1/3} \cdot (S_i - S)^{-2/3} \frac{dS}{dt} \quad (4.3)$$

Connaissant la valeur de  $S$  et  $N$  à chaque instant, il est donc possible de déterminer la vitesse de croissance linéaire pour une sursaturation quelconque. Un lissage des valeurs expérimentales de  $dr/dt$  a été effectué.

La figure 4.2 montre que les évolutions des vitesses de croissance linéaires en fonction de la sursaturation ne semblent que très peu dépendre de la sursaturation initiale ; ces vitesses sont bien entendu croissantes en fonction de la sursaturation. On remarque seulement que les cristaux provenant d'une solution sursaturée avec le produit MERCK ont une vitesse de croissance linéaire légèrement supérieure jusqu'à sursaturation égale à 1,10. La différence s'accroît alors pour des sursaturations plus faibles : la vitesse devient nulle uniquement lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint.

Dans le cas d'une préparation avec le produit PROLABO, les vitesses tendent vers zéro pour une sursaturation égale à environ 1,06. Ce résultat doit être regardé avec précaution : en effet, nous n'avons pu représenter le cas d'une sursaturation initiale égale à 1,42 car il était impossible de dénombrer les cristaux. On aurait également trouvé que la vitesse de croissance linéaire s'annulait seulement à l'équilibre puisque le palier d'équilibre thermodynamique était atteint dans cette expérience.

Il faut donc nuancer l'affirmation "les vitesses de croissance linéaires ne dépendent pas de la sursaturation initiale" car ce dernier exemple vient en contradiction. On peut de plus remarquer que cette représentation ne prend pas en compte le déroulement dans le temps de ces expériences :

$dr / dt \cdot 10^8 (m.s^{-1})$

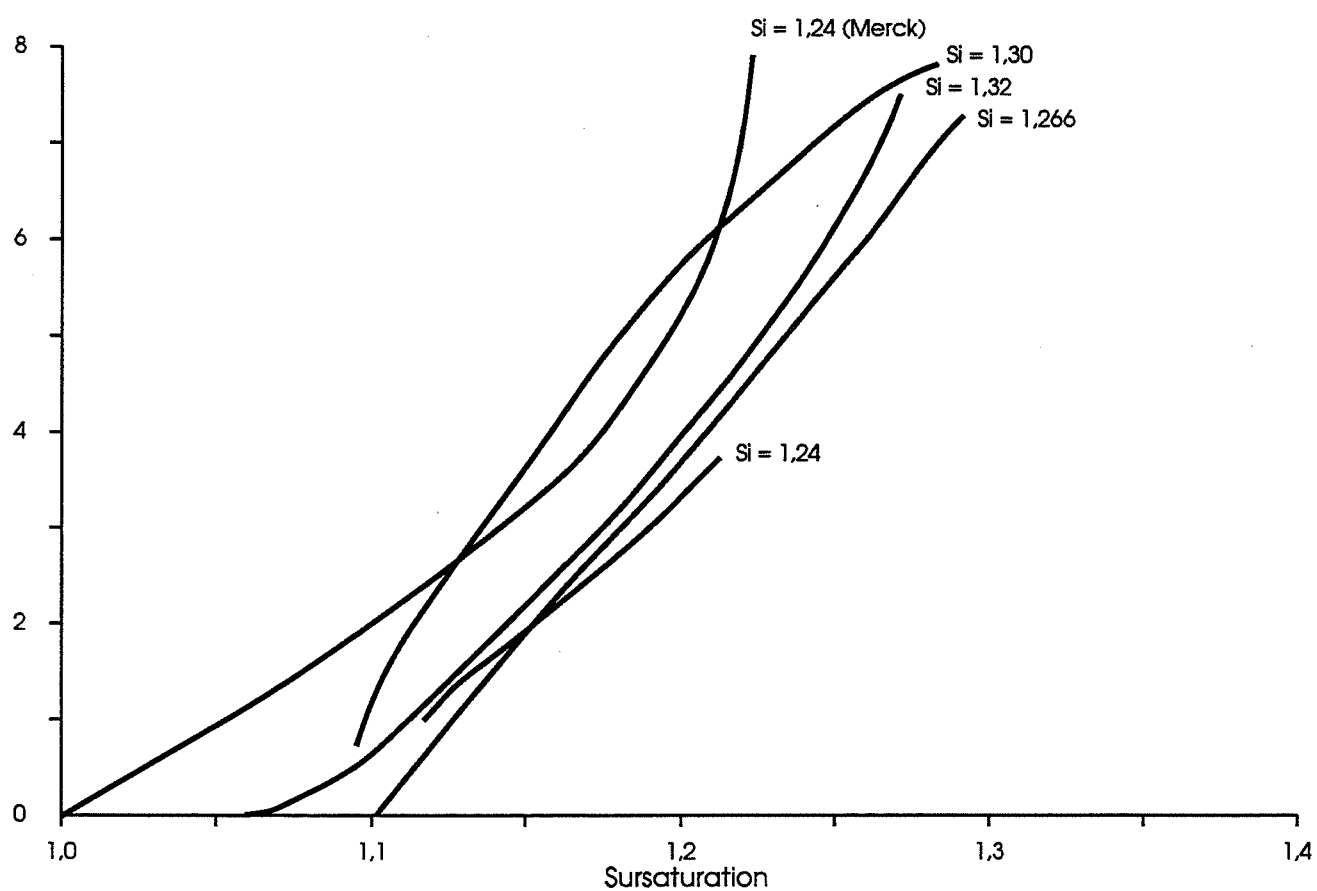


Figure 4.2 : Influence de la sursaturation initiale sur l'évolution de la vitesse de croissance linéaire en fonction de la sursaturation ( $Si = 1,32$  ; milieu stagnant).

autrement dit, pour une même sursaturation et un même produit, le temps écoulé depuis le début de l'expérience est d'autant plus court que la sursaturation initiale est forte (voir Figure 4.1). Ainsi, avec une sursaturation initiale de 1,42, l'évolution vers les faibles sursaturations est beaucoup plus rapide. La courbe obtenue avec le produit MERCK rejoint ce cas. Dans la suite de cette partie, un des objectifs sera de déterminer ce qui relie entre elles ces deux expériences effectuées pourtant dans des conditions bien différentes (produit utilisé pour la saturation, sursaturation initiale).

### III. DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA LOI DE CROISSANCE

#### 3.1.) PRESENTATION DES DIFFERENTES LOIS THEORIQUES VERIFIEES

La bibliographie nous a fourni différentes lois de croissance possibles, c'est-à-dire des expressions reliant la vitesse de croissance linéaire  $dr/dt$  et la sursaturation  $S$ .

Les principales lois sont :

*a) loi relative à un mécanisme de germination bidimensionnelle polynucléaire :*

$$\frac{dr}{dt} = k_e S^{7/6} (S - 1) [\ln S]^{1/6} \exp(-K_e \ln S) \quad (1.2)$$

avec  $K_e = \pi a^4 \gamma^{2/3} (K_B \cdot T)^2$ .

et  $k_e = 2a v_{in} (K_{ad} C_e V_m)^{4/3} \exp(-a^2 \gamma / K_B \cdot T)$

*b) loi relative à un mécanisme dont le transport est l'étape limitante :*

$$\frac{dr}{dt} = \frac{Dv}{\rho r} (C - C_e) \quad (\text{cas d'un milieu stagnant}) \quad (1.6)$$

soit :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{K_3}{r} (S - 1) \quad (4.4)$$

où :

$$K_3 = \frac{Dv C_e}{\rho} \quad (4.5)$$

*c) loi relative à un mécanisme de type BCF pour des solutions :*

. cas de faibles sursaturations :

$$\frac{dr}{dt} = K_1 \sigma^2 \quad \text{soit} \quad \frac{dr}{dt} = K_1 (S - 1)^2 \quad (1.4)$$



. cas de fortes sursaturations :

$$\frac{dr}{dt} = K_2 \sigma \quad \text{soit} \quad \frac{dr}{dt} = K_2 (S - 1) \quad (1.5)$$

Les constantes de ces lois ont déjà été explicitées (voir Chap. 1).

Les lois c) de type BCF pour des solutions sont établies en considérant l'étape de transport en solution comme une des étapes limitantes. Elles se distinguent de la loi b) car elles font intervenir la structure de la surface (kinks, marches) ; la loi b) est une loi générale utilisée en génie chimique.

Nous allons maintenant vérifier quelle est la loi qui corrèle le mieux les résultats expérimentaux.

### 3.2.) CORRELATION AVEC UNE LOI DE GERMINATION BIDIMENSIONNELLE

La relation (1.2) étant particulièrement compliquée, il n'est pas possible de chercher une corrélation directement par une régression. On va donc comparer l'expression de  $dr/dt$  tirée du bilan massique (4.3) et celle de la relation (1.2).

On obtiendra ainsi une comparaison entre des valeurs expérimentales et des valeurs théoriques de  $dr/dt$ . Certaines valeurs numériques viennent de la littérature:

$$v_{in} = 3,1.10^6 \text{ s}^{-1} [44], \quad k_{ad} = 10 [44], \quad a = 3,15.10^{-10} \text{ m} [44]$$

Les autres valeurs sont :

$$T = 293 \text{ K}, \quad K_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}, \quad C_e = 1,65 \text{ mole.l}^{-1}, \quad V_m = 58,37.10^{-2} \text{ l.mole}^{-1}, \\ \gamma = 14.10^{-3} \text{ J.m}^{-2}$$

On a représenté sur la figure 4.3 les courbes des valeurs de  $dr/dt$  expérimentales et théoriques en fonction de la sursaturation. Les valeurs de la courbe expérimentale sont celles obtenues avec une sursaturation initiale de 1,32.

Les valeurs théoriques sont largement supérieures aux valeurs expérimentales avec un facteur moyen de  $10^4$ . Le mécanisme de germination bidimensionnelle ne convient donc pas à la croissance du KDP en solution.

On peut néanmoins remarquer qu'on aurait du obtenir de tout façon les deux courbes dans un rapport inverse. En effet quand le mécanisme de germination bidimensionnelle est applicable, on se trouve dans une gamme de sursaturations élevées où les autres mécanismes donnent une vitesse de croissance linéaire beaucoup plus faible (voir Chap. 1) et donc sont négligeables. Pour de faibles sursaturations, les vitesses déduites d'un mécanisme de germination bidimensionnelle sont par contre très inférieures à celles des autres mécanismes. L'explication la plus simple réside dans le fait que plusieurs paramètres de la relation (1.2) sont difficiles à connaître ; la loi elle-même n'est peut-être pas non plus adaptée au cas du KDP.

Quoi qu'il en soit, c'est un résultat qui n'est absolument pas étonnant : le mécanisme de germination bidimensionnelle n'est en réalité connu pour être adapté que dans de très rares cas de croissance en solution.

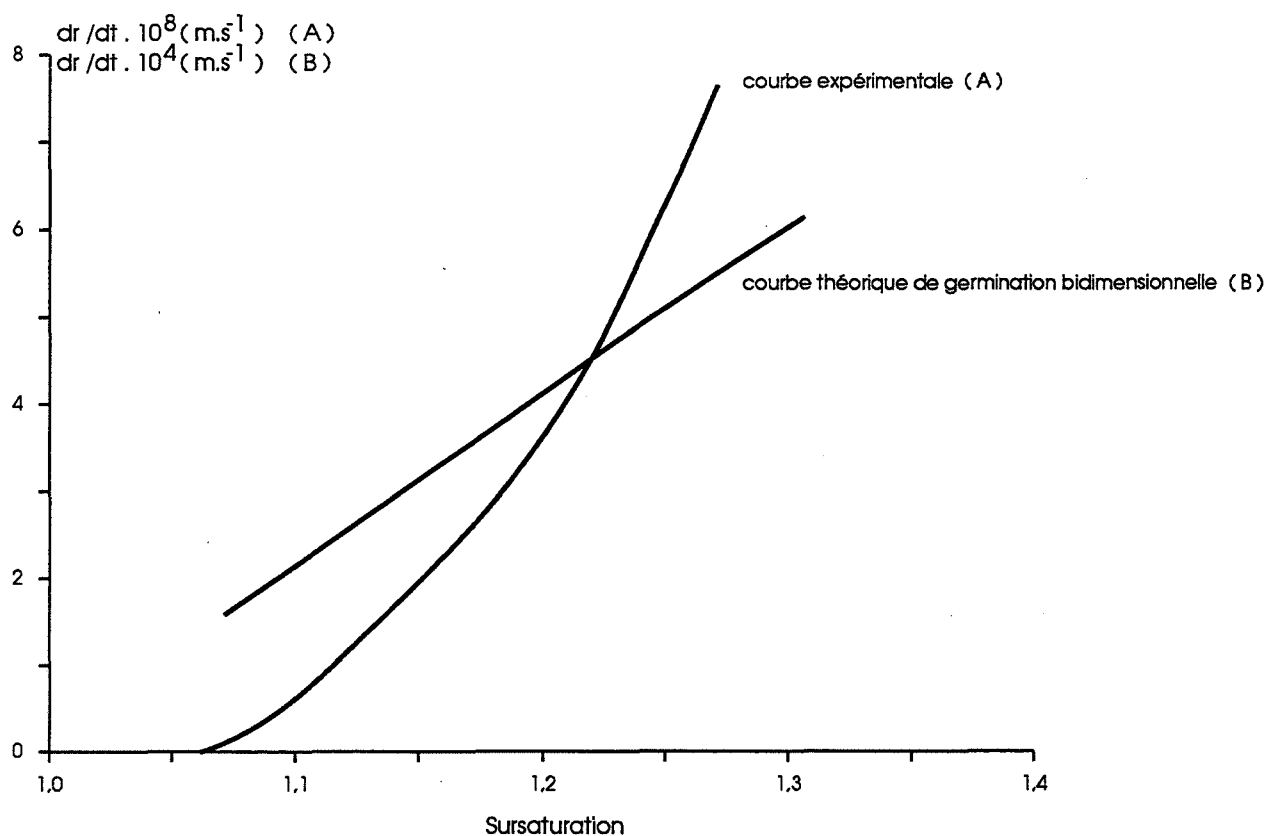


Figure 4.3 : Recherche d'une corrélation entre les vitesses de croissance linéaire expérimentale et théorique de germination bidimensionnelle ( $S_i = 1,32$  ; milieu stagnant).

### 3.3.) CORRELATION AVEC UNE LOI DE TRANSPORT OU DE TYPE BCF

#### 3.3.1) Principes

Les lois (4.4), (1.4) et (1.5) peuvent être étudiées ensemble ; si on remplace  $dr/dt$  dans (4.3) par une des expressions de lois de croissance, on obtient en posant pour  $Z$  :

$$Z = \left[ \frac{V Ce}{36 \pi \rho N} \right]^{1/3} \quad (4.6)$$

$$(4.4) \Rightarrow \frac{K_3}{r} (S - 1) = -Z (Si - S)^{-2/3} \cdot \frac{dS}{dt} \quad (4.7)$$

$$(1.4) \Rightarrow K_1 (S - 1)^2 = -Z (Si - S)^{-2/3} \cdot \frac{dS}{dt} \quad (4.8)$$

$$(1.5) \Rightarrow K_2 (S - 1) = -Z (Si - S)^{-2/3} \cdot \frac{dS}{dt} \quad (4.9)$$

Si on passe aux logarithmes, on peut alors chercher une corrélation avec des droites.

D'après (4.1), on a :

$$r = (Si - S)^{1/3} \left[ \frac{3 V Ce}{4 \pi N \rho} \right]^{1/3} \quad (4.10)$$

donc :

$$(4.7) \Rightarrow K_3 (S - 1) = -3 Z^2 (Si - S)^{-1/3} \cdot \frac{dS}{dt} \quad (4.11)$$

Soit :

$$(4.11) \Rightarrow \text{Log} \frac{K_3}{3 Z^2} + \text{Log} (S - 1) = \text{Log} \left[ - (Si - S)^{-1/3} \cdot \frac{dS}{dt} \right] \quad (4.12)$$

$$(4.8) \Rightarrow \text{Log} \frac{K_1}{Z} + 2 \text{Log} (S - 1) = \text{Log} \left[ - (Si - S)^{-2/3} \cdot \frac{dS}{dt} \right] \quad (4.13)$$

$$(4.9) \Rightarrow \text{Log} \frac{K_2}{Z} + \text{Log} (S - 1) = \text{Log} \left[ - (Si - S)^{-2/3} \cdot \frac{dS}{dt} \right] \quad (4.14)$$

Les hypothèses sont toujours les mêmes : nombre constant de cristaux, forme sphérique et rayon identique pour tous les cristaux.

On va tracer deux types de courbes :

$$\cdot \text{Log} \left[ - (S_i - S)^{-1/3} \cdot \frac{dS}{dt} \right] \text{ en fonction de } \text{Log} (S - 1) \text{ pour la loi (4.4)}$$

$$\cdot \text{Log} \left[ - (S_i - S)^{-2/3} \cdot \frac{dS}{dt} \right] \text{ en fonction de } \text{Log} (S - 1) \text{ pour les lois (1.4) et (1.5)}$$

On remarque que le nombre de cristaux n'intervient pas ; on pourra donc chercher des corrélations avec des droites même sans connaître le nombre de cristaux exact. Le nombre de cristaux entre en compte uniquement dans la détermination des constantes  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$ . La connaissance de la sursaturation à chaque instant est suffisante pour la représentation des courbes citées plus haut.

### 3.3.2) Résultats

L'exemple pris dans les figures 4.4 et 4.5 est celui d'une expérience réalisée avec une sursaturation initiale de 1,27. La figure 4.4 est obtenue en recherchant une corrélation avec une loi de transport et la figure 4.5 une corrélation avec une loi (1.4) ou (1.5) de type BCF.

Pour les deux courbes, aucun lissage n'a été effectué : on remarque que les premiers points sont très éloignés de la courbe moyenne ; quant aux derniers points, on note une certaine dispersion des valeurs autour de la courbe moyenne. Ces phénomènes sont dus en fait aux trop faibles ou aux trop rapides variations de sursaturation en début et fin d'expérience qui contribuent à augmenter notablement l'erreur sur le terme  $dS/dt$ .

Les études de régression seront donc toutes effectuées sur des intervalles de sursaturation où la dispersion des valeurs est faible (les traits verticaux marquent les limites à l'intérieur desquelles le calcul de régression est entrepris).

La corrélation avec une loi de transport est particulièrement mauvaise. Par contre, les points obtenus à partir des lois BCF sont bien alignés sur une droite de pente égale à 2,57.

Les résultats de cette étude de corrélation sont rassemblés dans le tableau 4.1.

- Les corrélations avec les lois de type BCF sont toutes excellentes. Les valeurs des pentes obtenues feraient plutôt pencher vers la loi (1.4) où la pente est égale à 2. En effet, deux des trois cas (1 et 7) où la pente est proche de 1, correspondent à des expériences où le nombre de cristaux est très important : il y a rapidement au fond de la cellule des croissances polycristallines et probablement de fortes contraintes mécaniques qui perturbent la croissance (la figure 5.12 permet de mieux comprendre la réalité de ces phénomènes).
- Les corrélations avec une loi de transport ne sont par contre pas bonnes : mauvais coefficients de corrélations (2, 4 et 6), pentes trop éloignées de 1 (1, 3, 5), croissance polycristalline (7). Un calcul du coefficient de diffusion en solution  $D_v$  a néanmoins été fait dans deux cas à partir des valeurs des ordonnées à l'origine et de la relation suivante :

$$K_3 = \frac{D_v C_e}{\rho} \quad (4.5)$$

Les résultats obtenus sont distincts d'un facteur 10 et assez différents de la valeur donnée par MULLIN [117] ( $D_v = 4,55 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

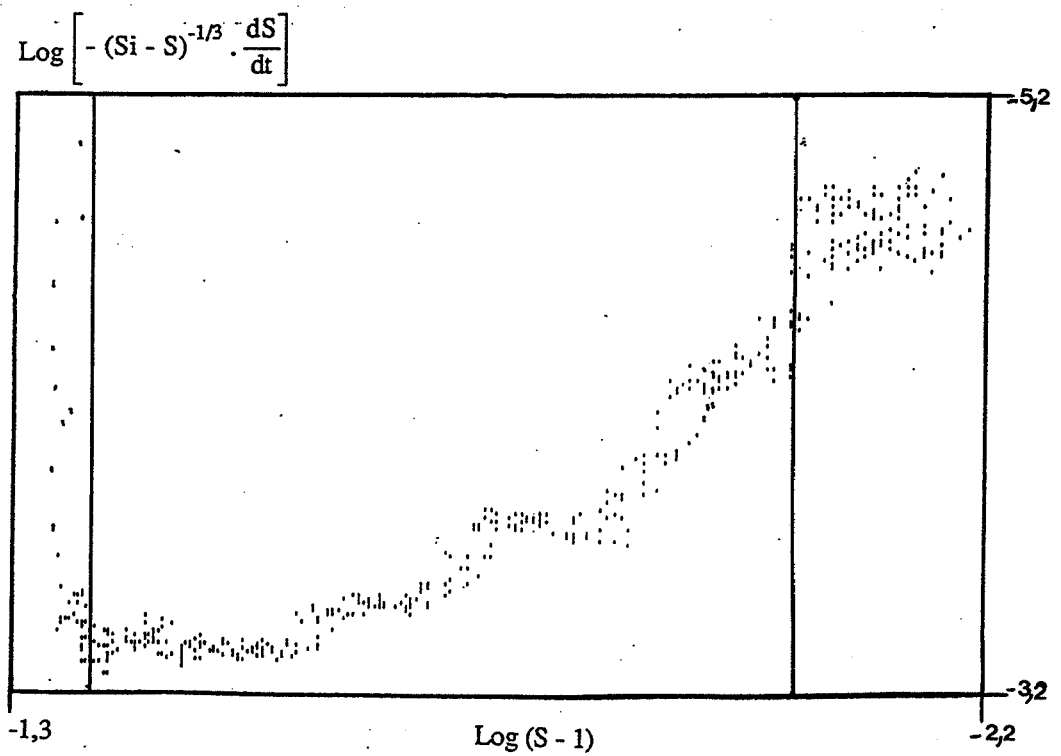


Figure 4.4 : Recherche d'une corrélation entre les vitesses de croissance linéaire expérimentale et théorique d'un mécanisme de transport ( $S_i = 1,27$  ; milieu stagnant).

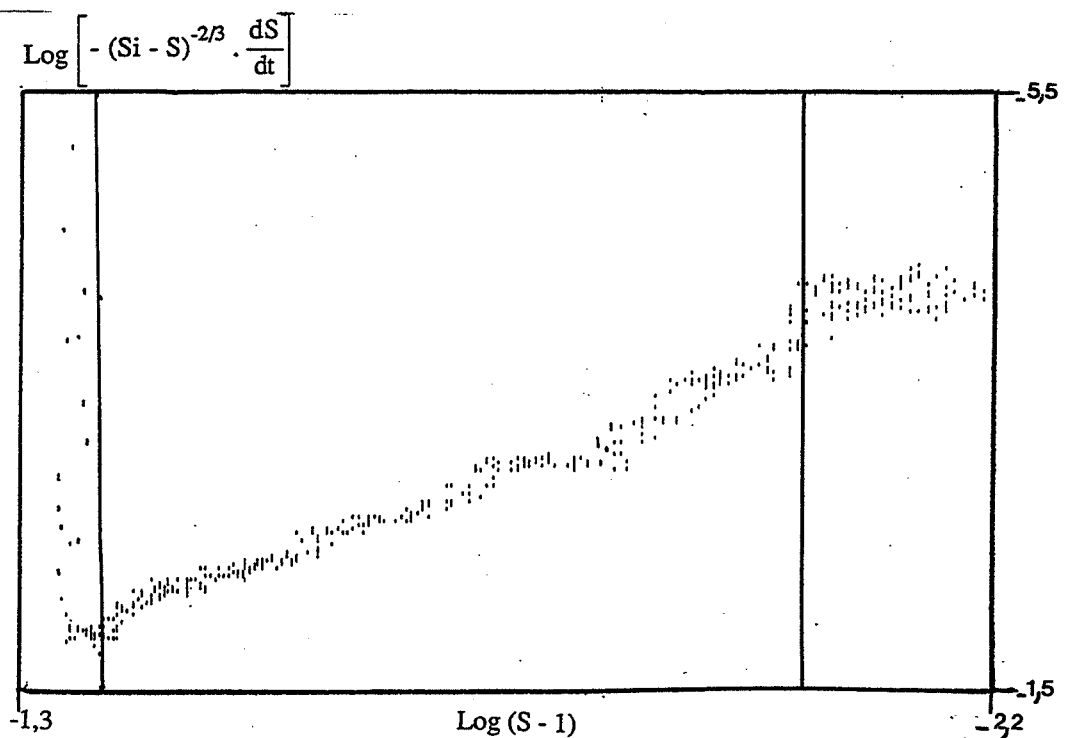


Figure 4.5 : Recherche d'une corrélation entre les vitesses de croissance linéaire expérimentale et théorique d'un mécanisme BCF ( $S_i = 1,27$  ; milieu stagnant).

	1	2	3	4	5	6	7
<b>Produit utilisé pour la sursaturation</b> PR = PROLABO, ME = MERCK	PR	PR	PR	PR	PR	PR (sans HCl)	ME
Sursaturation initiale	1,42	1,32	1,3	1,27	1,24	1,3	1,24
Sursaturation finale	1	1,05	1,07	1,11	1,12	1,07	1
Intervalle de calcul de régression exprimé en sursaturation	1,27-1,11	1,26-1,09	1,28-1,08	1,25-1,14	1,21-1,15	1,26-1,09	1,19-1,03
Coefficient corrélation lois BCF	0,99	0,998	0,989	0,988	0,983	0,992	0,998
Pente lois BCF	0,87	2,19	2,01	2,57	1,05	2,21	1,02
Coefficient corrélation loi transport	0,991	0,955	0,982	0,704	0,998	0,72	0,999
Pente loi transport	0,43	1,86	1,53	1,57	0,35	1,12	0,943
Constante BCF $K_1$ (m.s <sup>-1</sup> )	---	$9,77 \times 10^{-7}$	$1,14 \times 10^{-6}$	$9,54 \times 10^{-7}$	---	$1,03 \times 10^{-6}$	---
Coefficient de diffusion en solution $D_v$ (cm <sup>2</sup> . s <sup>-1</sup> )	---	---	$6,965 \times 10^{-5}$	---	---	---	$9,953 \times 10^{-6}$

Tableau 4.1 : Récapitulatif des corrélations de vitesses expérimentales de croissance linéaire.

### 3.3.3) Conclusion partielle

On peut donc conclure qu'un simple mécanisme de diffusion en milieu stagnant ne convient pas au phénomène de croissance du KDP dans l'intervalle de sursaturation étudiée ( $S = 1,20$  à  $S = 1,08$ ).

Dans cet intervalle, la loi BCF d'ordre 2 semble applicable. Le cas 6 permet de se rendre compte que ni la valeur du pH, ni la concentration en chlorures ne modifient la loi de croissance. A partir des valeurs des ordonnées à l'origine et de la relation (4.13), on peut tirer les valeurs des constantes  $K_1$ . Elles sont centrées autour d'une valeur d'environ  $10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ . Cette valeur est à rapprocher de celle donnée par MULLIN [117] de  $6,3 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  pour une face prismatique ; elle est donc en assez bon accord avec notre détermination car l'écart doit être relativisé par les remarques suivantes :

- Les cristaux que nous obtenons en réalité ont une forme parallélépipédique alors que nous effectuons un traitement mathématique à l'aide d'un modèle sphérique.
- La détermination de MULLIN a été faite à partir de mesures microscopiques sur un monocristal suspendu dans une solution ; de plus les monocristaux utilisés ont probablement des topographies de surface qui ne sont pas comparables à celles de nos cristaux provenant d'une germination primaire. Par exemple, les densités de dislocations des monocristaux initiaux peuvent être très différentes alors qu'elles sont un facteur très important de la croissance cristalline.
- Nous effectuons une détermination globale alors que les vitesses de croissance linéaire sont différentes pour les faces prismatiques et pyramidales [117].
- Les produits ayant servi à la préparation des solutions sursaturées n'ont pas forcément les mêmes quantités d'éléments sous forme de traces. Les résultats différents obtenus avec les produits MERCK et PROLABO permettent d'accréditer l'idée que le produit initial joue un rôle important.
- Notre détermination s'effectue au cours d'une expérience pendant laquelle la sursaturation diminue alors que celle-ci est constante dans les travaux de MULLIN.

### 3.4.) VERIFICATION DE LA LOI BCF PARABOLIQUE A L'AIDE DE CONSIDERATIONS SUR LA TAILLE DES CRISTAUX

#### 3.4.1.) Introduction

Il est possible d'utiliser les mesures de tailles des cristaux pour vérifier si la loi BCF parabolique s'applique aussi dans certains cas particuliers :

- croissance des cristaux dans un milieu stagnant à partir de leur naissance et jusqu'au moment où l'étude mathématique précédente peut s'appliquer.
- croissance de cristaux dans un milieu agité.

On utilise pour cela le bilan massique ou des mesures effectuées en microscopie. Les cristaux ont généralement des formes régulières dont il est facile de tirer le volume. On assimile alors ce volume à une sphère dont on détermine le rayon qui devient le rayon du cristal équivalent à une sphère.

### 3.4.2.) Croissance initiale de cristaux issus de germination primaire

On a vu que le début de la croissance était difficile à connaître car les variations de sursaturation sont trop faibles ou trop rapides pour permettre une étude mathématique.

Si on examine le cas 2 du tableau 4.1, on se rend compte que nous n'avons aucun renseignement pour  $S$  allant de 1,32 à 1,26.

Avec le bilan massique sur le KDP (4.1), on peut accéder au rayon des cristaux pour  $S$  égale à 1,26, le rayon initial étant bien entendu nul ; comme l'évolution de  $S$  en fonction du temps est connu, on utilise alors la relation de la loi BCF parabolique (1.4) :

$$\frac{dr}{dt} = K_1 (S - 1)^2 \quad (1.4)$$

Soit par intégration :

$$K_1 = \left[ \frac{t_{(S=1,26)}}{\int_0^{t_{(S=1,26)}} (S - 1)^2 dt} \right]^{-1} \cdot r_{(S=1,26)} \quad (4.15)$$

On trouve pour  $K_1$  la valeur  $2,25 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  qui est du même ordre de grandeur que celle déterminée pour la suite de la croissance ( $10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ ). Il est donc probable que dès sa naissance le cristal de KDP ait une croissance suivant une loi BCF parabolique.

### 3.4.3.) Croissance de cristaux dans un milieu agité

Dans un tel milieu, la connaissance de l'évolution de la sursaturation en fonction du temps n'est pas suffisante pour déterminer la loi de croissance des cristaux : en effet, le nombre de cristaux varie à cause du phénomène de germination secondaire qui se superpose à la croissance.

On va placer dans une solution sursaturée et agitée ( $500 \text{ t.min}^{-1}$ ) des cristaux dont on a déterminé par mesure le rayon équivalent à une sphère  $r_i$ . La mesure correspond à une moyenne représentative de l'ensemble. On observe une multiplication des cristaux mais aussi une croissance des premiers cristaux pendant une durée  $t_f$  à l'issue de laquelle on récupère ces derniers (facilement reconnaissables à leur taille beaucoup plus importante). On mesure alors le rayon moyen final  $r_{f \text{ thé}}$ . On vérifie alors si la loi BCF parabolique (1.4) avec une constante  $K_1$  de  $10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  s'applique aussi pour des cristaux placés dans une solution agitée :

$$\frac{dr}{dt} = K_1 (S - 1)^2 \quad (1.4)$$

d'où par intégration :

$$r_{f \text{ thé}} = r_i + K_1 \int_0^{t_f} (S - 1)^2 dt \quad (4.16)$$

On compare alors le rayon final expérimental  $r_{f \text{ exp}}$  et le rayon final théorique  $r_{f \text{ thé}}$ .



Le tableau 4.2 récapitule les résultats obtenus dans les quatre premières colonnes (seul le KDP PROLABO a été utilisé pour la sursaturation des solutions) : on peut noter que les rapports des rayons finaux expérimentaux et théoriques sont suffisamment proches de 1 pour qu'on puisse admettre que la loi BCF parabolique s'applique aussi pour la croissance de cristaux en milieu agité avec une constante  $K_1$  de  $10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ .

Une importante constatation semble ressortir de ce tableau : l'agitation de la solution n'accélère visiblement pas la croissance car la même constante  $K_1$  peut être utilisée.

On a voulu vérifier si des cristaux nés par germination primaire dans un milieu agité suivait la même loi. On a donc supposé qu'ils apparaissaient immédiatement dès l'établissement de la sursaturation. En fin d'expérience, on récupère les plus gros cristaux dont on tire le rayon moyen par mesure.

On compare ce rayon avec celui déterminé théoriquement par la relation précédente en prenant  $r_i$  égal à zéro. Les résultats sont donnés dans les deux dernières colonnes du tableau et confirment l'hypothèse. Un des rapports est assez supérieur à 1 ; on peut quand même penser que cette différence provient d'une mauvaise représentation statistique due à l'échantillonnage pris pour la mesure. En effet, on doit choisir uniquement les plus gros cristaux finaux et donc s'imposer une limite de taille inférieure forcément arbitraire ; on utilise ainsi l'hypothèse que les cristaux nés à l'instant initial sont les plus gros à la fin de l'expérience. On peut donc se demander si les cristaux choisis n'ont pas eu une croissance anormalement forte qui ne soit pas représentative.

Il semble finalement logique de considérer que des cristaux nés par germination primaire dans un milieu stagnant ou agité ait la même loi de croissance si on a démontré que l'agitation ne modifiait pas la loi de croissance de cristaux de rayon au moins égal à 200 microns.

## IV. CONCLUSION

Des expériences dans des milieux stagnants de germination primaire et de croissance de cristaux de KDP ont montré que l'équilibre thermodynamique n'était pas toujours atteint ; il l'est seulement quand on débute l'expérience avec une forte sursaturation initiale ; si on utilise pour cette sursaturation du KDP d'un type différent (MERCK), on peut se contenter d'une sursaturation beaucoup plus faible pour y parvenir.

Le milieu sursaturé dans lequel s'effectue la croissance a donc une importance non seulement par la concentration des unités de croissance de KDP mais aussi par la présence probable d'impuretés non contrôlées ; c'est la seule manière d'expliquer un comportement différent des solutions sursaturées suivant le type de produit de KDP utilisé pour la sursaturation initiale.

Un mécanisme de croissance de type BCF s'applique au KDP sur un intervalle de sursaturation allant de 1,28 à 1,08. Il est valable très vraisemblablement dès la naissance par germination primaire du cristal quelles que soient les conditions hydrodynamiques du milieu. La loi de croissance (1.4) s'écrit :

$$\frac{dr}{dt} = K_1 (S - 1)^2 \quad (1.4)$$

Cette loi s'applique également pour des cristaux de rayon supérieur à 200 microns placés dans une solution sursaturée.

L'agitation n'augmente pas la vitesse de croissance ; si on examine l'expression complète donnée par BCF pour la croissance en solution (voir Chap. 1), on s'aperçoit que l'agitation diminuant l'épaisseur de la couche limite, la vitesse devrait augmenter si le milieu est agité.

Intervalle de sursaturation de l'expérience	1,24 - 1,09	1,16 - 1,155	1,24 - 1,10	1,22 - 1,12	1,24 - 1,08	1,215 - 1,09
rayon initial (mm)	0,774	0,774	0,199	0,199	0	0
rayon final expérimental (1) (mm)	1,234	0,834	0,852	0,755	0,283	1,024
rayon final théorique (2) (mm)	1,09	1,37	0,603	0,512	0,373	0,311
(1)/(2)	0,88	1,64	0,71	0,68	0,76	3,29

Tableau 4.2 : Vérification de la loi BCF d'ordre 2 à partir de mesures de taille de cristaux.

D'après BCF, l'étape limitante de la croissance en solution est l'étape de transport des unités de croissance du sein de la solution à la surface du cristal. La loi que nous obtenons vérifie bien l'expression de BCF ; la spirale représentée sur la figure 4.6, montre bien que les hypothèses principales de BCF sont confirmées pour le KDP. Il reste à expliquer pourquoi la croissance du KDP est insensible à l'agitation.

Nous pensons que l'hypothèse de BENNEMA (voir Chap. 1) est une réponse à cette question : l'auteur croit que la croissance en solution a notamment pour étape limitante une étape en surface ; elle n'est donc pas influencée par les conditions hydrodynamiques. On se retrouve alors avec la même théorie BCF qu'en phase vapeur et on obtient dans ce cas aussi les mêmes lois qu'en solution.

La croissance du KDP suivrait donc un mécanisme BCF avec pour étape limitante un processus de surface.

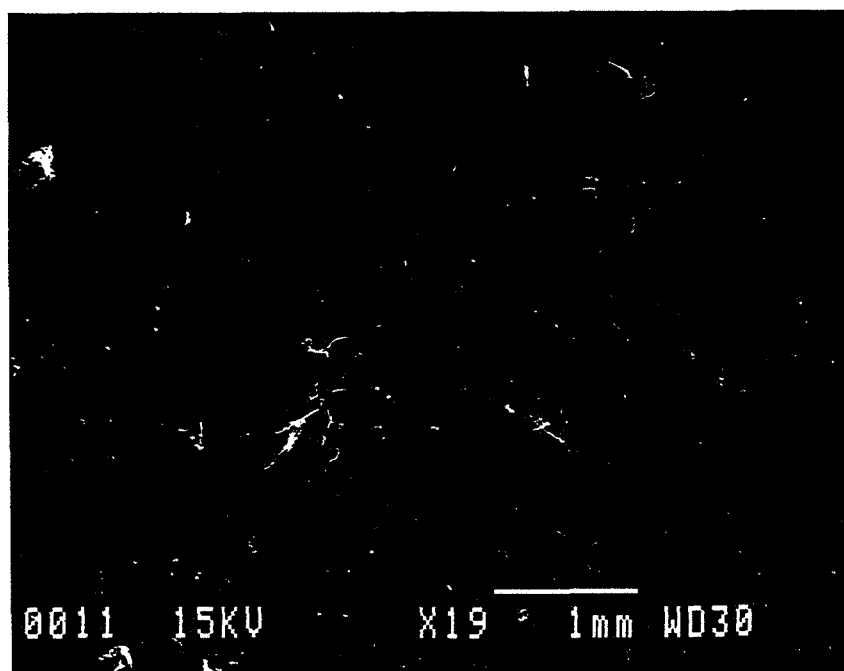


Figure 4.6 : Vue au MEB d'une spirale de croissance de KDP ( $Si = 1,44$  ; milieu stagnant).

## **CHAPITRE 5 :**

### **CROISSANCE DE CRISTAUX DE KDP EN PRESENCE DE L'IMPURETE ALUMINIUM**

L'influence de l'aluminium sur la croissance du KDP est d'abord examinée d'un point de vue cinétique.

D'autres études complémentaires sont menées pour rendre compte du phénomène:

- morphologie
- teneurs en aluminium, fer et chlore
- profil de concentration en aluminium

L'ensemble de ces résultats est alors analysé dans le but d'en déduire des hypothèses sur un mécanisme d'action des impuretés.

Une tentative d'interprétation de nos résultats expérimentaux à l'aide de deux modèles de la littérature est réalisée.

Enfin on présente un modèle cinétique quasi-chimique de l'influence des impuretés sur la croissance cristalline ; à l'aide d'une simulation numérique on entreprend d'en vérifier la validité dans notre cas.



# I. CINETIQUE DE CROISSANCE

## 1.1.) MICROCALORIMETRIE

La température est fixée à 26,5°C et la sursaturation initiale est égale à 1,27. La figure 5.1 représente le flux de chaleur dégagée en fonction du temps : aucun dégagement de chaleur n'est mis en évidence avec une concentration de 11 ppm ; pour les autres concentrations, on observe clairement les pics exothermiques. On remarque que les démarrages des pics sont beaucoup plus brusques pour des concentrations de 0 à 1,5 ppm. Les périodes d'induction sont par contre identiques. L'intensité des pics semble diminuer quand la concentration en impuretés augmente (la différence entre 0 et 1,5 ppm est trop faible pour être significative). C'est un résultat logique car le nombre de cristaux créés par la germination primaire diminue quand la concentration d'aluminium augmente. Si on se rappelle que le flux de chaleur dégagé est proportionnel à la quantité de KDP cristallisée par unité de temps, on ne doit pas s'étonner que cette quantité atteigne un maximum plus faible car la surface disponible pour la croissance est moins importante.

Si on réalise une intégration des courbes de la figure 5.1 en fonction du temps, on peut obtenir les courbes de la figure 5.2 représentant l'avancement de la précipitation en fonction du temps. Il suffit pour cela de transformer la quantité de chaleur dégagée (calculée par intégration) en avancement : cela est rendu possible en prélevant à la fin de l'expérience un volume de solution du tube afin d'en peser après étuvage, le résidu solide. On détermine alors la concentration finale dans le tube et par là, même l'avancement final qui est proportionnel à la quantité de chaleur totale dégagée pendant l'expérience.

Les courbes de la figure 5.2 ont une allure sigmoïdale caractéristique des courbes de germination-croissance. Elles atteignent une sorte de palier après lequel elles gardent une valeur constante. On observe que la valeur limite décroît quand la concentration en aluminium augmente. Les cristaux forment au fond des tubes un amas assez compact : il est donc impossible d'en déterminer le nombre et par là même la vitesse de croissance linéaire. La microcalorimétrie ne fournit que des résultats globaux : s'ajoutant à des difficultés expérimentales, cette restriction nous a conduit à abandonner cette méthode.

Remarque : Détermination expérimentale de la chaleur de cristallisation du KDP

Si on connaît la chaleur  $Q$  dégagée par la cristallisation et la masse  $M$  de cristaux correspondante, il est alors possible de déterminer la chaleur molaire de cristallisation du KDP,  $\Delta H_c$ , par la relation suivante :

$$\Delta H_c = Q \times M_{\text{KDP}} \times \frac{1}{M}$$

où  $M_{\text{KDP}}$  est la masse molaire du KDP.

La moyenne obtenue sur six déterminations est de 13 kJ.mole<sup>-1</sup> avec un écart relatif de  $\pm 8 \%$ . Ce résultat est assez proche de la valeur de 17,2 kJ.mole<sup>-1</sup> trouvée dans la littérature [150].

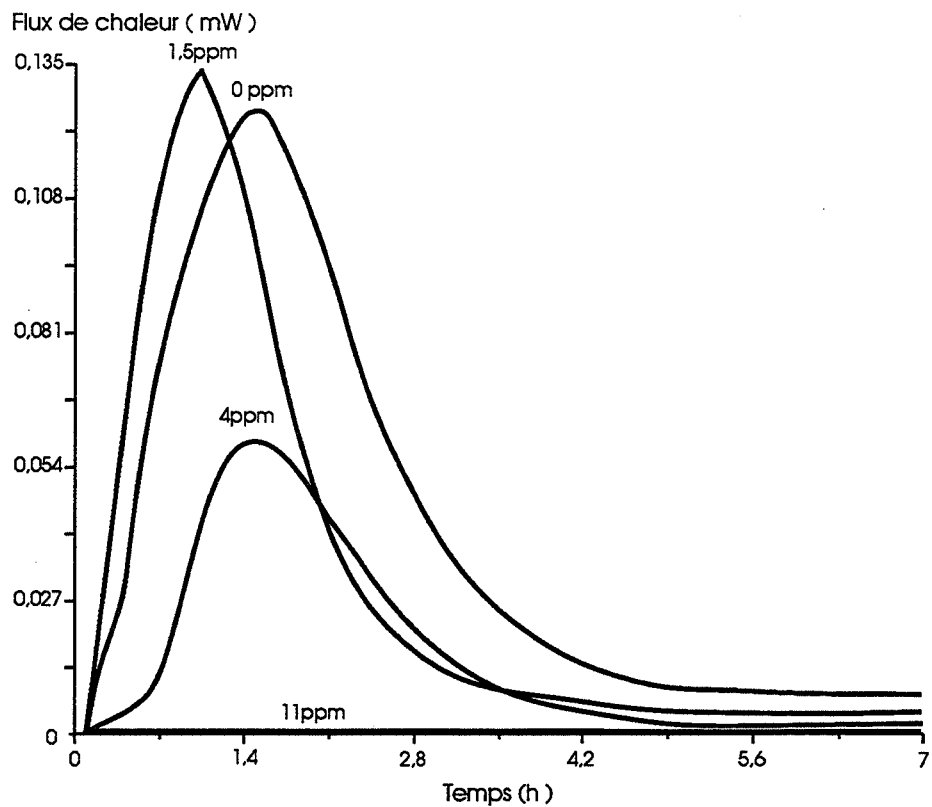


Figure 5.1 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur l'évolution du flux de chaleur en fonction du temps (Si = 1,27 ; milieu stagnant).

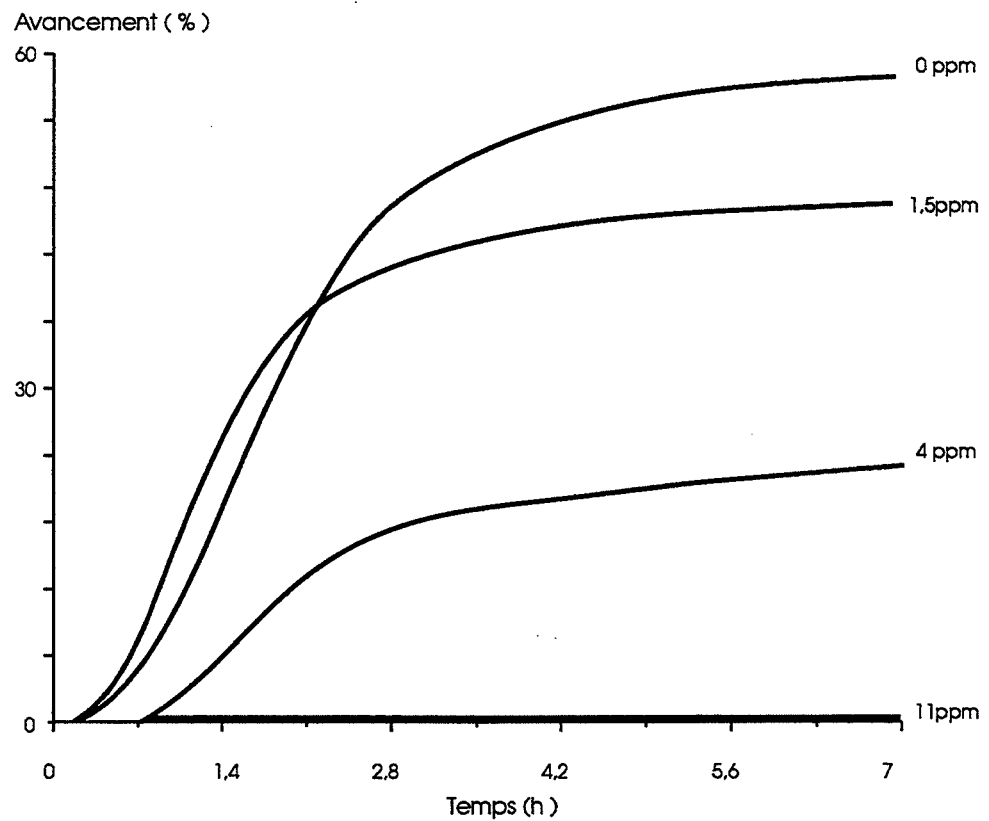


Figure 5.2 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur l'évolution de l'avancement en fonction du temps (Si = 1,27 ; milieu stagnant).

## 1.2.) CONDUCTIMETRIE :

La cinétique de précipitation du KDP a été suivie pour différentes sursaturations initiales en milieu stagnant. La première étape est la germination primaire qui est suivie d'une seconde étape, la croissance ; on doit garder en mémoire que le nombre de cristaux créés par la germination primaire diminue en fonction de la concentration en aluminium. Si on représente l'avancement de la précipitation en fonction du temps, on obtiendra seulement un résultat global dépendant notamment du nombre de cristaux.

On a représenté sur les figures 5.3 et 5.4 l'avancement en fonction du temps pour des sursaturations initiales respectives de 1,32 et 1,42 réalisées avec le produit PROLABO. L'augmentation de la période nécessaire à la germination primaire contribue certainement en partie à déplacer vers la droite les courbes de la figure 5.3 quand la concentration d'aluminium augmente. Ainsi, ce n'est pas un élément à prendre en considération pour l'étude de la croissance du KDP en présence d'aluminium. De même, les pentes initiales doivent fortement dépendre du nombre de cristaux présents ; on ne s'y attardera donc pas.

Un élément particulièrement intéressant est la diminution progressive de la valeur de l'avancement final quand la concentration en aluminium augmente. Une fois le palier atteint aucune variation n'est détectable. On remarquera qu'un avancement égal à un n'est atteint que pour la plus forte sursaturation initiale de 1,42 en absence d'aluminium.

Sur les figures 5.5 et 5.6, les courbes représentant les cinétiques de précipitation ont été tracées pour une même sursaturation initiale égale à 1,24 mais le produit MERCK a été utilisé pour établir la sursaturation initiale des expériences de la figure 5.6. Dans les deux cas on retrouve toujours la diminution de la valeur du palier final si la concentration d'aluminium augmente. L'équilibre thermodynamique est seulement atteint avec le produit MERCK.

Les valeurs des avancements finaux ont été résumées sur la figure 5.7 où elles sont représentées en fonction des concentrations en aluminium et pour différentes sursaturations initiales. On constate que les valeurs des avancements finaux décroissent avec la concentration en aluminium régulièrement. La valeur de la sursaturation initiale influence fortement la position du palier : plus elle est importante, plus celui-ci se rapproche de l'équilibre. Le produit MERCK malgré une faible sursaturation initiale permet d'atteindre l'équilibre en l'absence d'impureté ; par contre quand l'aluminium est ajouté, le comportement de ce produit se rapproche de celui du produit PROLABO pour la même sursaturation initiale ( $S_i = 1,24$ ).

On peut facilement vérifier qu'il n'est pas possible de trouver une corrélation entre les valeurs finales d'avancement et les concentrations en aluminium ; en d'autres termes, à une concentration d'aluminium donnée, il ne correspond pas une sursaturation finale indépendante de la sursaturation initiale. On peut calculer les vitesses de croissance linéaire sans faire intervenir le nombre de cristaux ce qui rend le rôle des impuretés sur la croissance plus net.

Les figures 5.8 et 5.9 représentent la variation des vitesses de croissance linéaire en fonction de la sursaturation pour diverses concentrations en impuretés et sursaturations initiales. La détermination des vitesses de croissance linéaire est effectuée comme au chapitre 4. Les vitesses sont comparables quand on est proche de la sursaturation initiale. Quand on s'en éloigne, les vitesses diminuent d'autant plus vite que la concentration d'aluminium est importante. Pour les plus fortes concentrations la diminution est même assez brutale.



Avancement ( % )

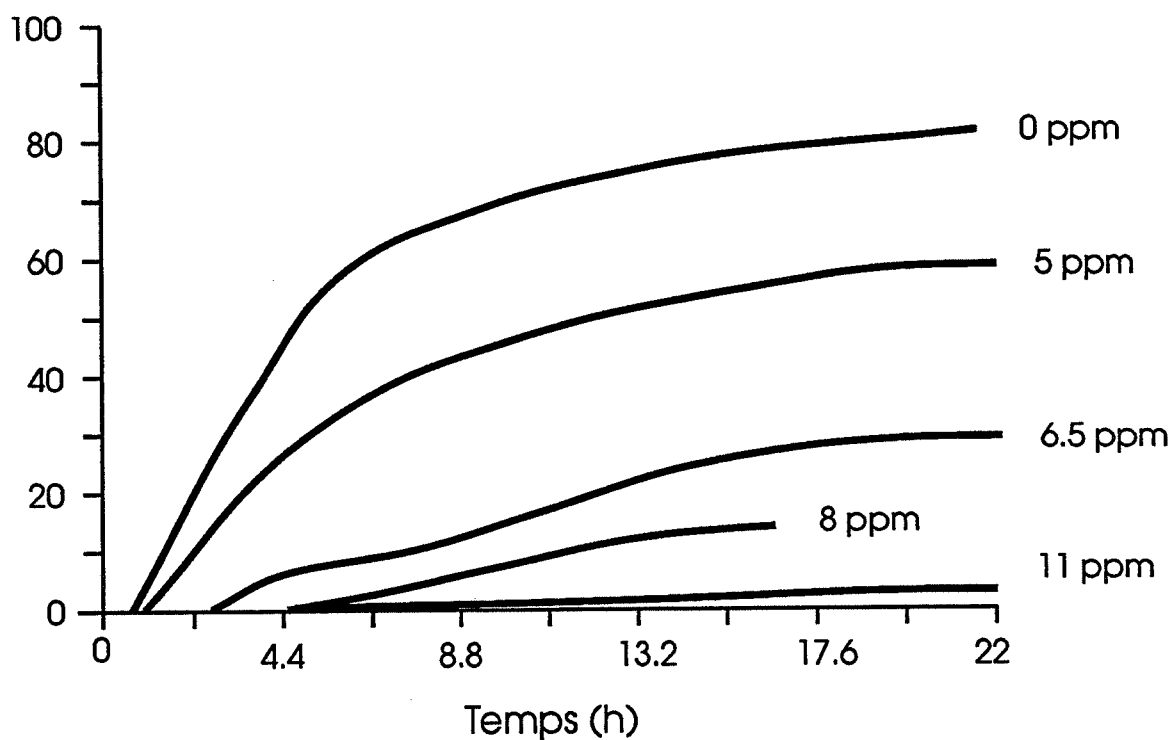


Figure 5.3 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur l'évolution de l'avancement en fonction du temps (Si = 1,32 ; milieu stagnant).

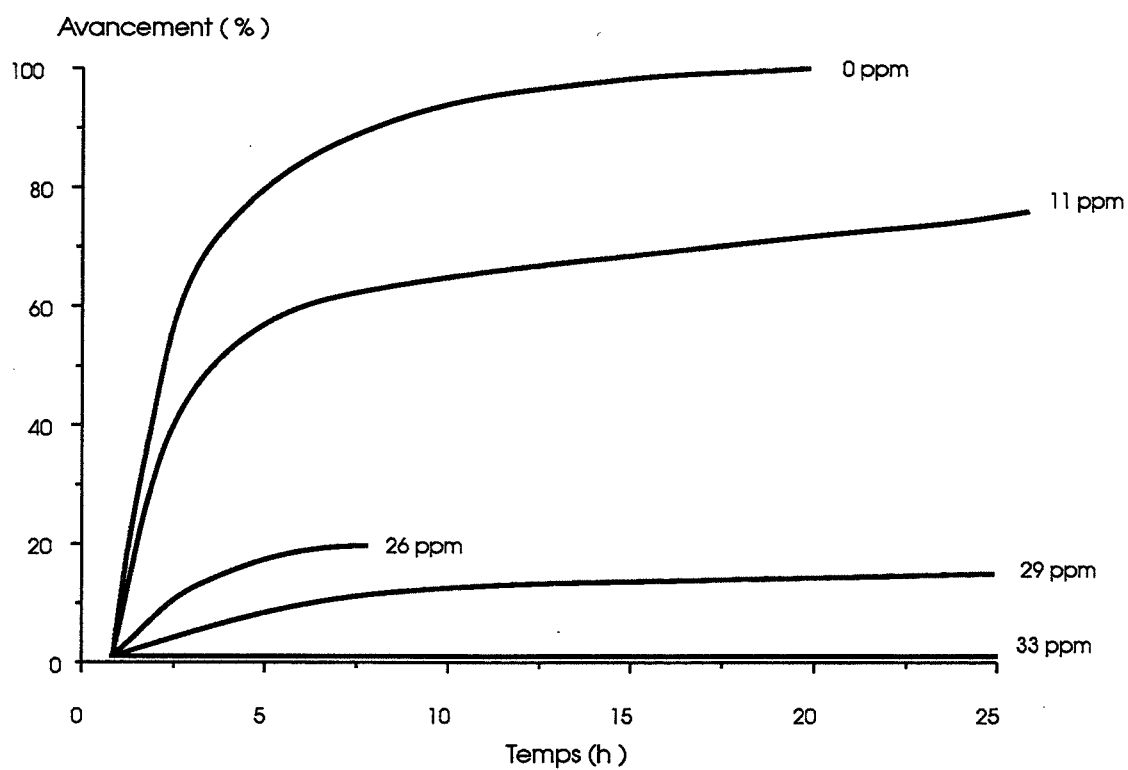


Figure 5.4 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur l'évolution de l'avancement en fonction du temps (Si = 1,42 ; milieu stagnant).

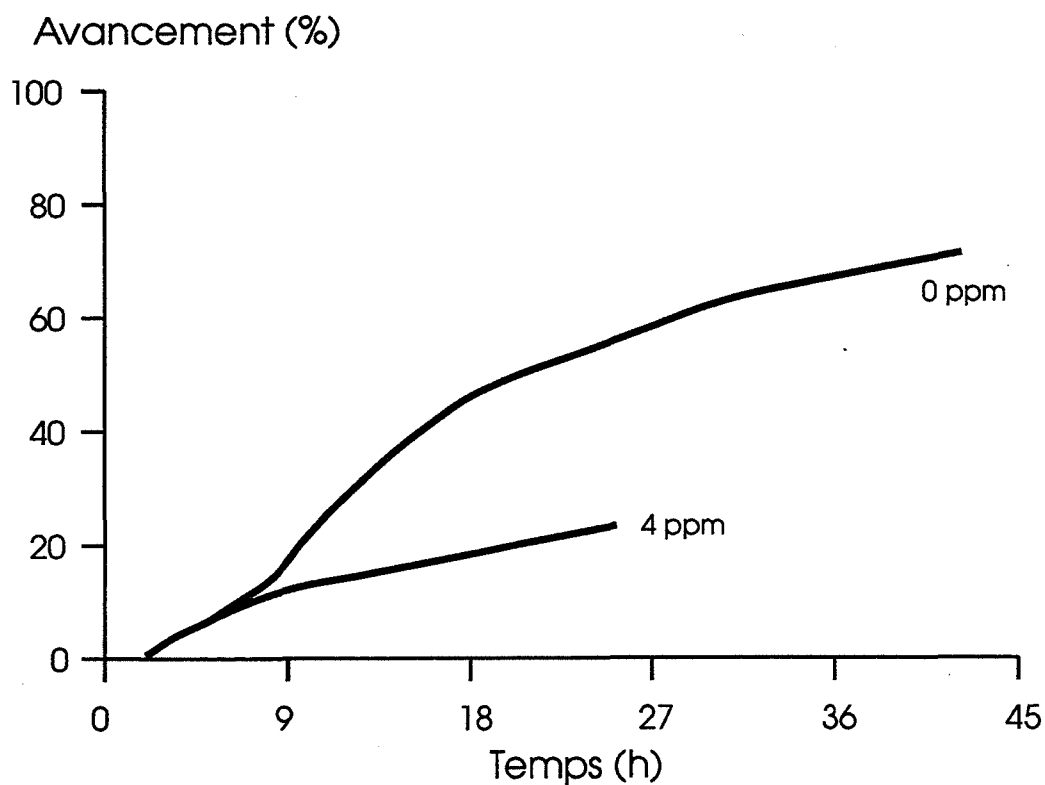


Figure 5.5 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur l'évolution de l'avancement en fonction du temps (KDP PROLABO ; Si = 1,24 ; milieu stagnant).

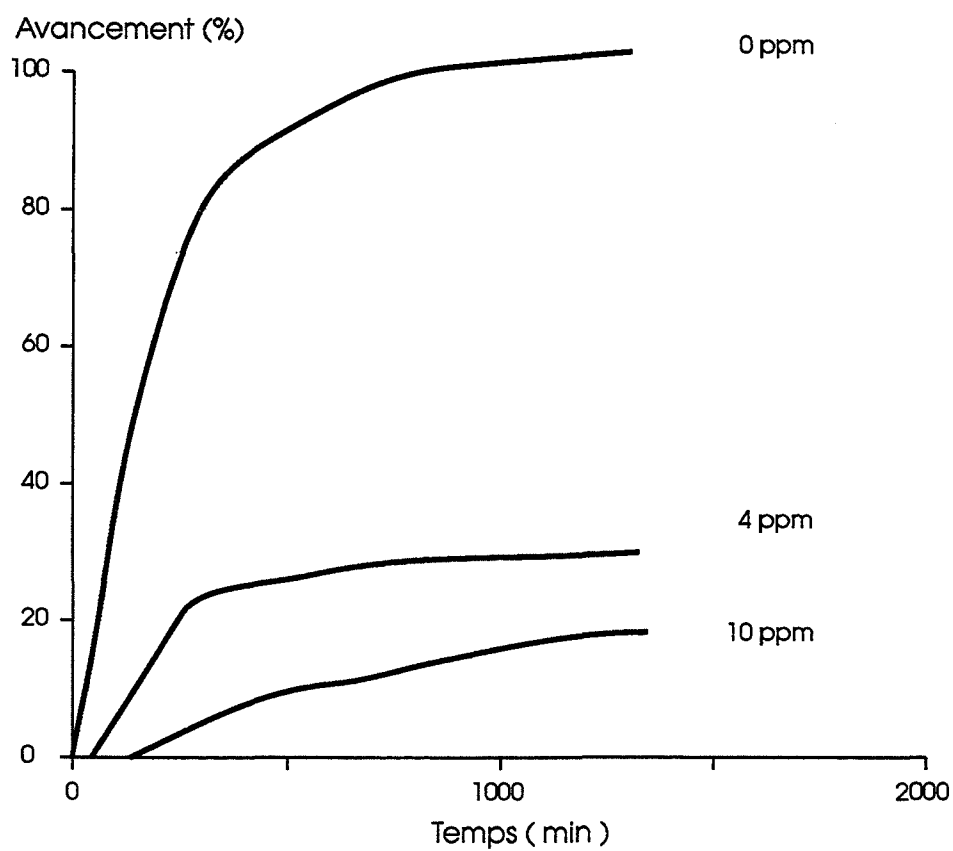


Figure 5.6 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur l'évolution de l'avancement en fonction du temps (KDP MERCK ; Si = 1,24 ; milieu stagnant).

Valeur d'avancement final (%)

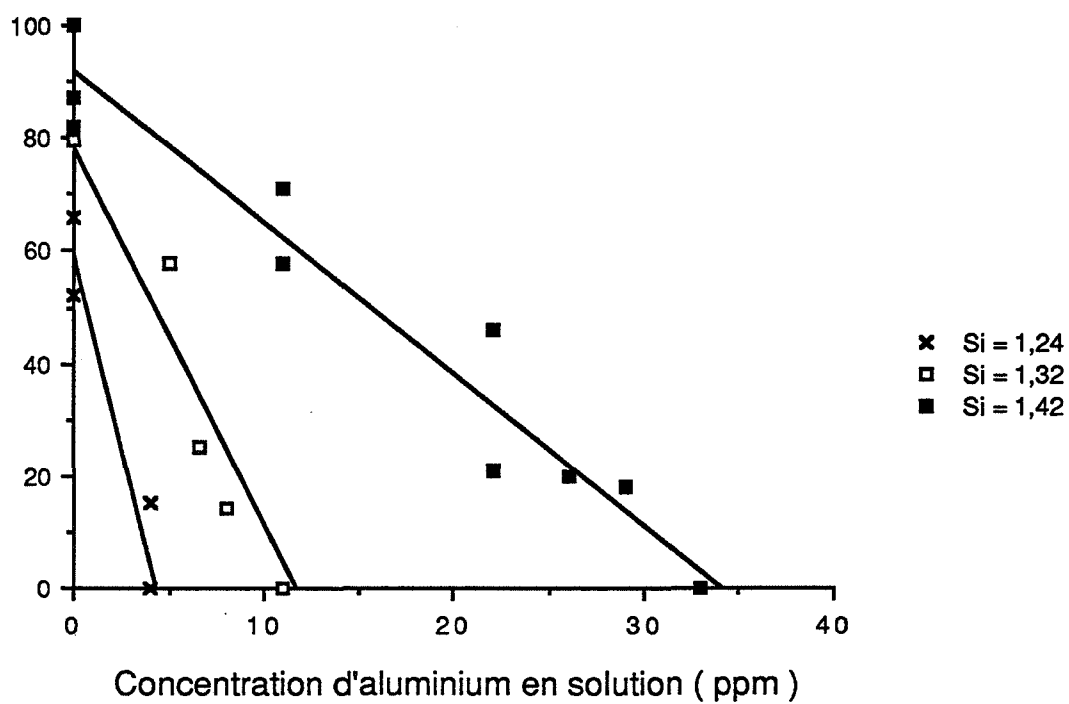


Figure 5.7 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur les valeurs finales des avancements pour différentes sursaturations initiales (milieu stagnant).

$dr / dt \cdot 10^8 \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$

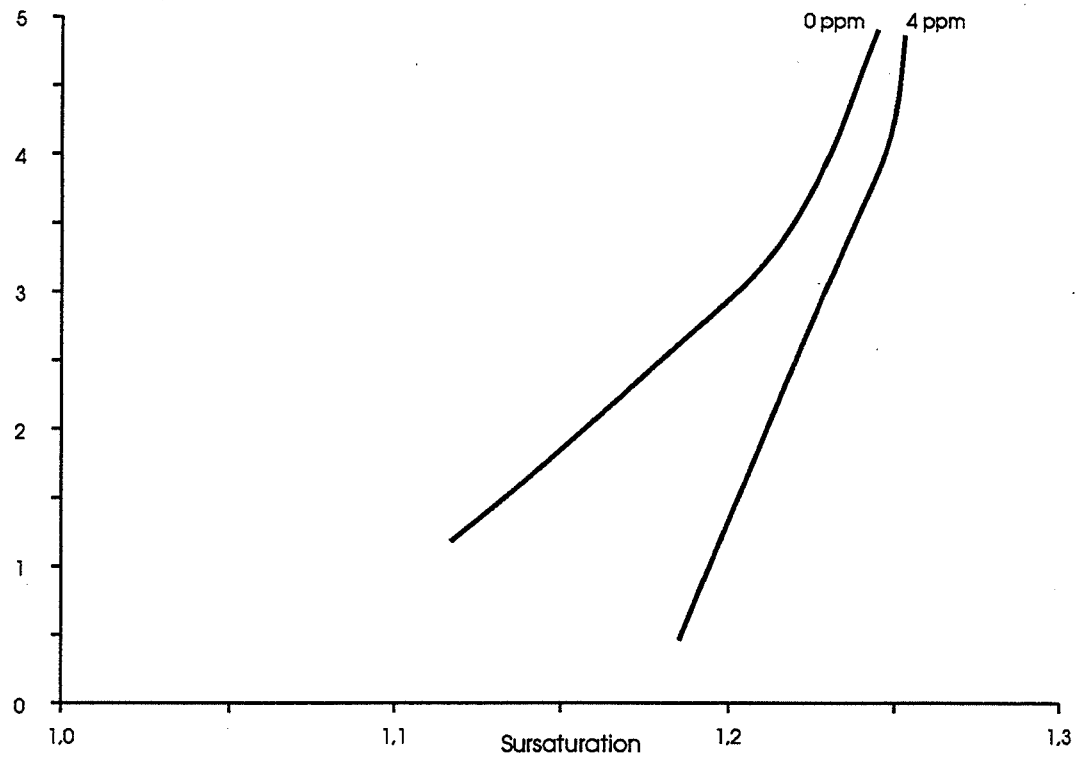


Figure 5.8 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur la variation de la vitesse de croissance linéaire avec la sursaturation ( $Si = 1,24$  ; milieu stagnant).

$dr / dt \cdot 10^8 \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$

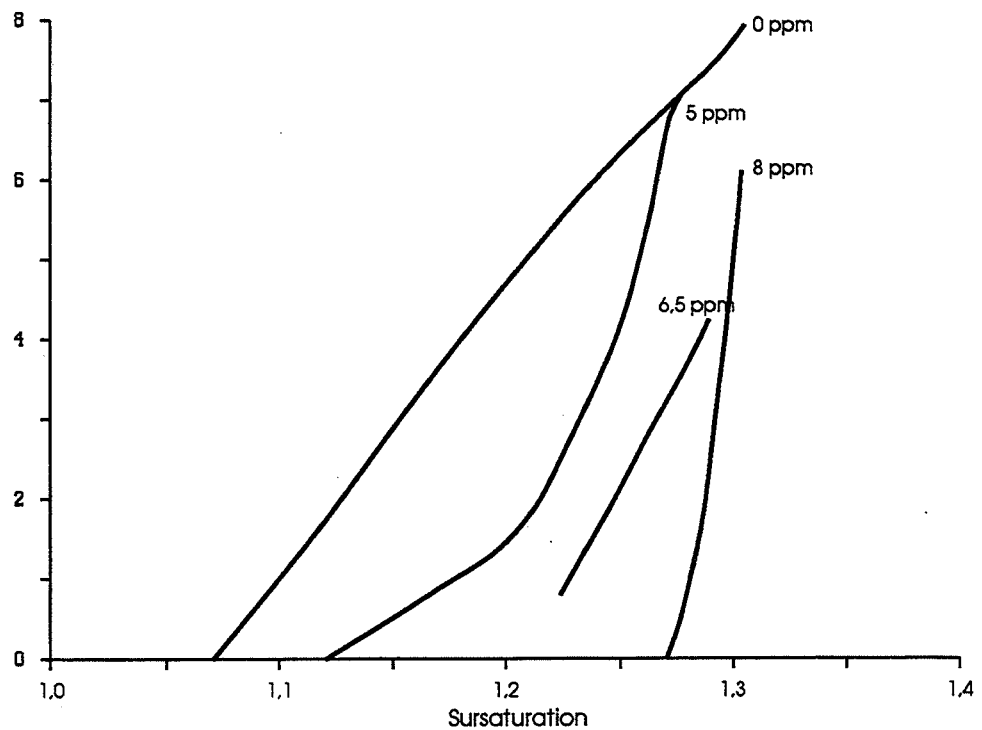


Figure 5.9 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur la variation de la vitesse de croissance linéaire avec la sursaturation ( $Si = 1,32$  ; milieu stagnant).

## II. EXAMEN MORPHOLOGIQUE DE LA CROISSANCE DE CRISTAUX SOUMIS A L'INFLUENCE DE L'IMPURETE ALUMINIUM

Les cristaux ont été observés en microscopie électronique à balayage ; ils proviennent tous d'expériences réalisées en milieu stagnant. Sur la figure 5.10 ont été représentés les cristaux obtenus avec une sursaturation initiale de 1,32 et pour des concentrations d'aluminium de 0, 5 et 6,5 ppm. Sur la partie gauche de la figure 5.10, on trouve une vue générale des cristaux alors que la partie droite correspond à une région proche de l'extrémité pyramidale des mêmes cristaux.

Sans impureté la forme générale des cristaux correspond assez bien à la morphologie classique du KDP ; on note tout de même un aplatissement du cristal ce qui est un phénomène classique pour un cristal se développant au fond d'un réacteur. Le "tapering" (voir Chap. 1) est particulièrement net. Quand la concentration en aluminium augmente, la morphologie générale devient de plus en plus irrégulière pour une taille comparable. D'un cristal massif et régulier, on passe à des cristaux formés d'un assemblage d'unités parallèles entre elles et de plus en plus étirées suivant l'axe de symétrie principal du cristal. Ces unités ont une partie commune qui correspond à la partie centrale du cristal ; quand on examine les extrémités du cristal, on s'aperçoit que les unités s'individualisent. On note également que ces unités ont des extrémités qui sont la réplique de la partie pyramidale d'un cristal de KDP classique.

La topographie des parties pyramidales est également perturbée par la présence d'aluminium. La forme des "macromarches" évolue quand la concentration en aluminium augmente : sans impureté on a des alignements de marches aux contours rectilignes ; en présence d'aluminium elles perdent leur aspect régulier pour former des lignes sinueuses parallèles à l'axe de symétrie principal du cristal. Sur la figure 5.10 l'influence de l'aluminium apparaît encore plus nettement sur la topographie des faces prismatiques : elle se caractérise par un profil beaucoup plus accidenté formé de séries de marches irrégulières ; en absence d'aluminium la surface apparaît lisse à cette échelle, seules quelques marches bien délimitées sont présentes.

Quand la sursaturation initiale devient plus importante, les cristaux prennent une morphologie encore plus particulière en présence d'aluminium. La figure 5.11 présente les cristaux obtenus pour une sursaturation initiale de 1,48 avec respectivement des concentrations en aluminium de 35 et 50 ppm. Ils sont difficiles à collecter en raison de leur fragilité ; de nombreuses cassures sont donc visibles ; la valeur élevée de la sursaturation initiale a provoqué la germination de très nombreux cristaux qui se sont imbriqués pendant la croissance ; celle-ci, très rapide, a entraîné l'apparition de cristaux très allongés. L'effet est encore plus marqué en présence de fortes concentrations d'aluminium. Avec une concentration de 50 ppm, on obtient notamment des aiguilles parallélipédiques d'environ 4 millimètres de longueur et 10 microns de côté de section.

Pour une sursaturation initiale égale à 1,24, nous avons comparé sur la figure 5.12 les cristaux obtenus avec les deux types de produits utilisés pour la sursaturation suivant la concentration en aluminium. Avec le produit PROLABO, les cristaux subissent les mêmes modifications que celles décrites pour une sursaturation initiale de 1,32. Avec le produit MERCK et sans aluminium, le grand nombre de cristaux issus de la germination primaire a provoqué une croissance fortement influencée par les contraintes mécaniques entre les cristaux. Néanmoins les arêtes sont nettes et les surfaces ont une apparence généralement lisse. Quand de l'aluminium est ajouté, les cristaux prennent une forme allongée mais contrairement aux expériences avec le produit PROLABO, ils gardent un aspect massif.

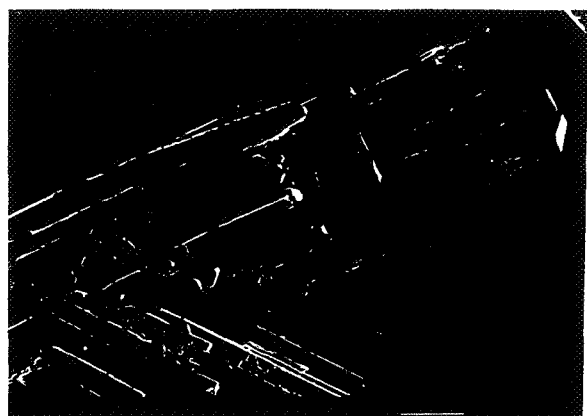


1mm

0 ppm

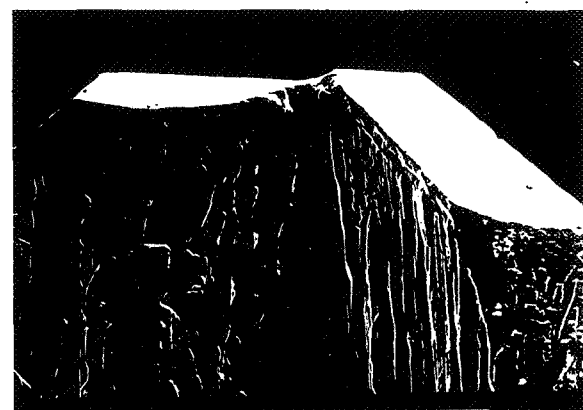


100 μm

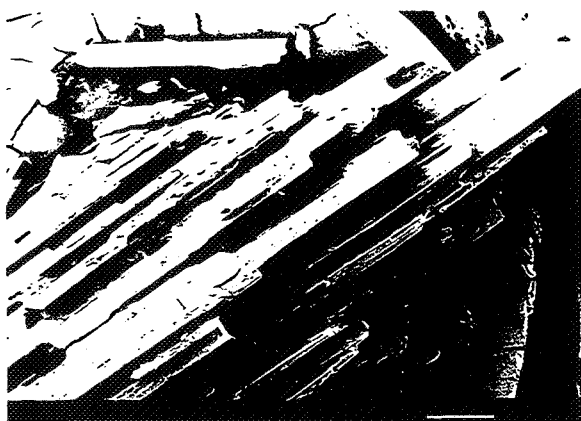


1mm

5 ppm

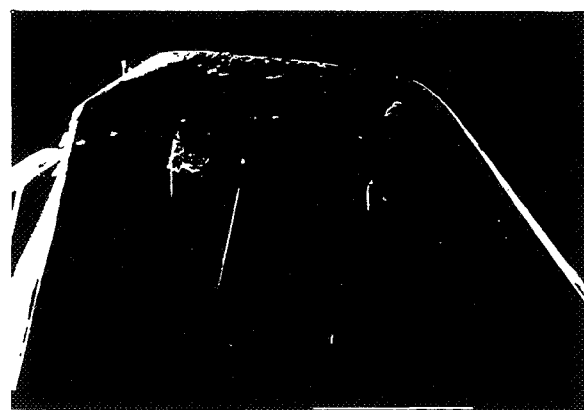


100 μm



1mm

6,5 ppm

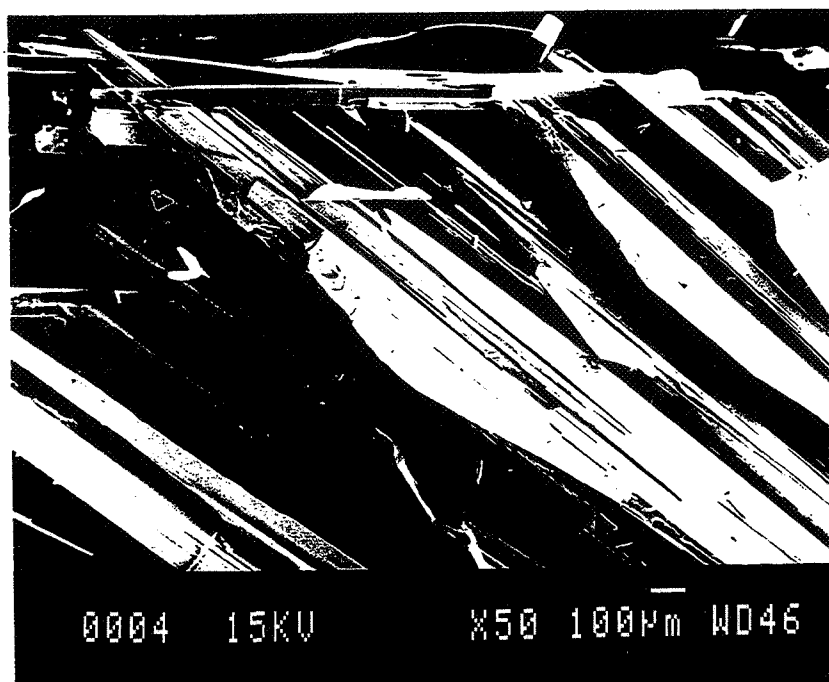


100 μm

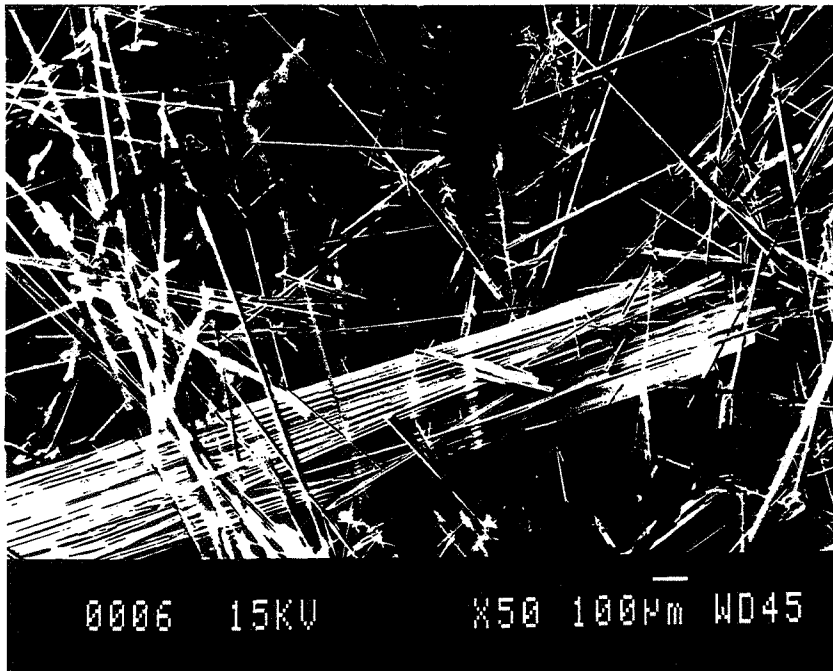
Figure 5.10 : Vues au MEB de cristaux recueillis après des expériences avec différentes concentrations d'aluminium en solution ( $Si = 1,32$  ; milieu stagnant).

Partie gauche : vues générales

Partie droite : extrémités

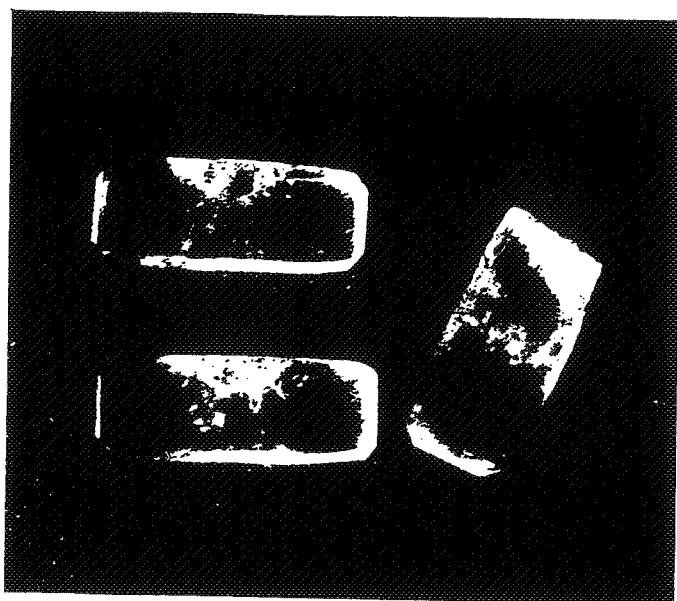


35 ppm



50 ppm

Figure 5.11 : Vues au MEB de cristaux recueillis après des expériences avec différentes concentrations d'aluminium en solution (Si = 1,48 ; milieu stagnant).

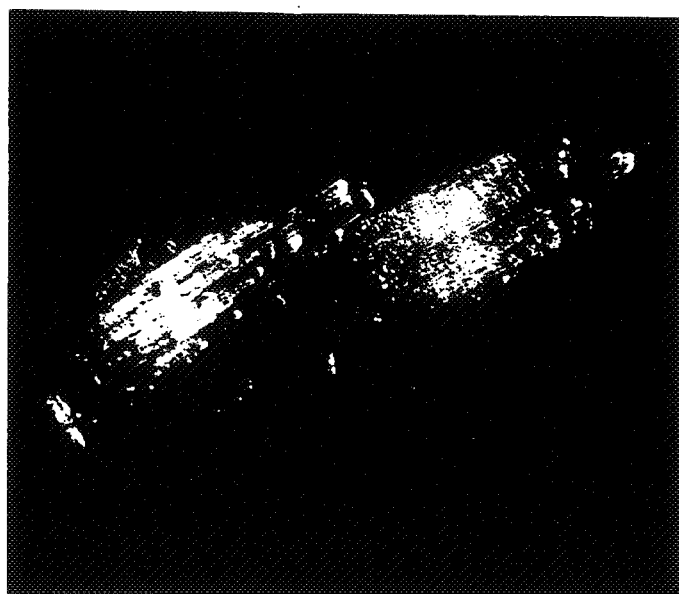


x1

0 ppm

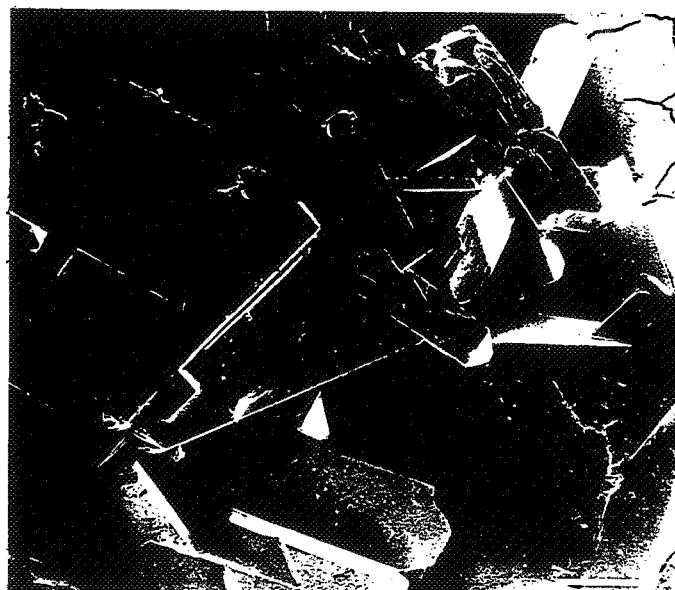


1mm



x1

4 ppm



1mm

Figure 5.12 : Vues au MEB de cristaux recueillis après des expériences comparatives sur l'influence de la concentration d'aluminium en solution sur deux types de KDP utilisés pour la sursaturation ( $Si = 1,24$  ; milieu stagnant).

Partie gauche : KDP MERCK

Partie droite : KDP PROLABO



### III. ANALYSE DES CRISTAUX

Dans cette partie on analysera des cristaux recueillis en fin d'expérience. Sauf quand cela est précisé, les cristaux dosés correspondent toujours à des expériences pour lesquelles la sursaturation initiale a été réalisée avec le produit PROLABO.

#### 3.1.) DOSAGE DES CHLORURES PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

Le dosage des chlorures par chromatographie ionique s'est avéré complexe car le pic recherché est inclus dans une masse compacte comprenant certainement d'autres pics dus à des interactions. Au lieu de faire une intégration des pics pour l'étalonnage, on s'est référé au maximum d'intensité. Le but du dosage est de vérifier s'il existe une corrélation entre les quantités d'aluminium et de chlore contenues dans les cristaux. Les quantités d'aluminium sont ici dosées par spectrométrie d'émission plasma. Pour cela une série de cristaux produits par germination primaire dans des conditions différentes (sursaturation initiale, concentration d'aluminium en solution, hydrodynamique) a été analysée.

Les résultats du tableau 5.1 sont certes fragmentaires mais en examinant les valeurs pour un milieu stagnant et une même sursaturation initiale ( $Si = 1,42$ ), il semble bien qu'aucune corrélation ne soit envisageable. Il faut aussi signaler qu'en absence d'aluminium en solution la concentration en chlorure reste dans le même ordre de grandeur. Ces chlorures proviennent de l'addition d'acide chlorhydrique lors de la préparation de la solution sursaturée.

#### 3.2.) DOSAGE DE L'ALUMINIUM ET DU FER PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE ET SPECTROMETRIE D'EMISSION PLASMA

Les indications portées sur les produits PROLABO Normapur et MERCK Suprapur pour les quantités maximales contenues en fer ont été vérifiées et confirmées par spectrométrie d'émission plasma : aucune trace de fer n'a été détectée avec le produit MERCK alors qu'une concentration d'environ 15 ppm est trouvée avec le produit PROLABO.

Les concentrations en aluminium de la figure 5.13 ont été mesurées avec des cristaux issus d'un processus de germination primaire en milieu stagnant. Sur une série de cristaux (la sursaturation initiale est égale à 1,42) nous avons comparé les déterminations données par les deux méthodes : la spectrophotométrie d'absorption atomique fournit une valeur constante quelle que soit la concentration en aluminium dans la solution ; cette méthode est de plus utilisée vers sa limite de détection en aluminium. Il semble donc que cette valeur constante cache en fait plutôt un manque de sensibilité pour cette gamme de concentrations. La spectrométrie d'émission plasma est par contre utilisée dans un domaine convenable. On a ainsi choisi cette méthode pour les autres dosages.

Les résultats ne montrent pas de relation claire entre les concentrations d'aluminium en solution et dans les cristaux. On remarque seulement une tendance pour la concentration d'aluminium dans les cristaux à augmenter avec la concentration en solution.

La figure 5.14 représente des résultats de dosage de concentrations en fer et aluminium dans des cristaux qui se sont développés dans différentes conditions (concentration d'aluminium en solution, sursaturation initiale). Ces cristaux sont issus d'expériences de précipitation en milieu agité ( $500 \text{ t.min}^{-1}$ ) : les cristaux récupérés pour les mesures représentent donc un mélange de cristaux de germination primaire et de germination secondaire.

Les résultats montrent nettement une augmentation de la concentration en aluminium dans les cristaux en fonction de la concentration d'aluminium en solution. De même, la concentration de fer dans les cristaux semble augmenter en fonction des concentrations d'aluminium dans la solution et dans les cristaux. Enfin en absence d'aluminium en solution, les cristaux de KDP ont une concentration en fer égale à environ 20 ppm.

Sursaturation initiale	Conditions hydrodynamiques	Concentration d'aluminium en solution (ppm)	Concentration de chlorures dans le cristal (ppm)	Concentration d'aluminium dans le cristal (ppm)
1,48	sans agitation	50	330	54
1,42	"	11	370	32
"	"	22	260	81
"	"	26	400	53
1,32	"	5	280	16
1,31	500 t.min <sup>-1</sup>	0	270	0
"	"	5	480	39
1,27	"	0	350	0

Tableau 5.1 : Récapitulatif de dosages d'aluminium et de chlorures dans des cristaux produits dans des conditions expérimentales différentes.

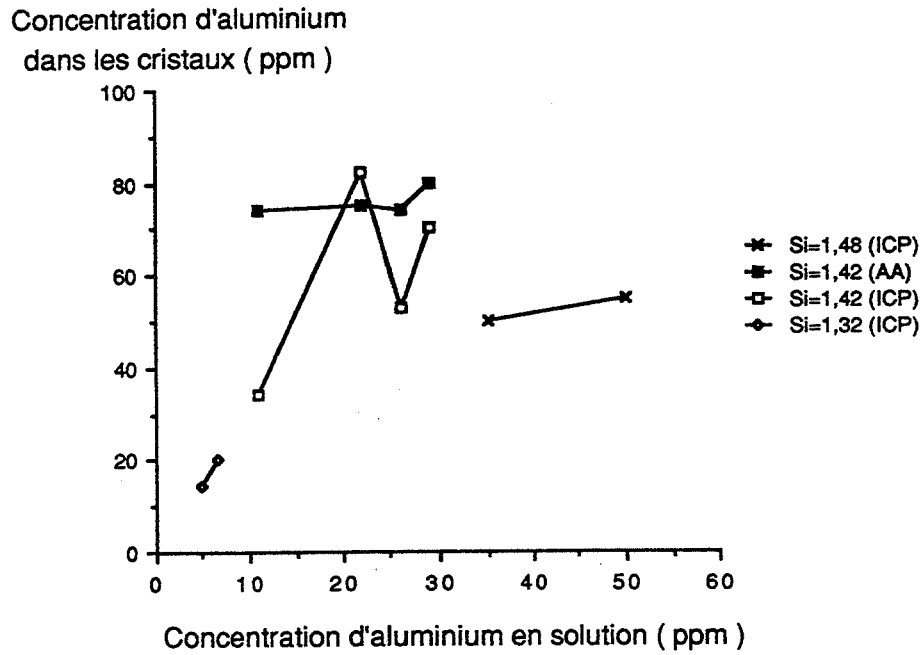


Figure 5.13 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur la concentration d'aluminium dans des cristaux produits avec différentes sursaturations initiales (milieu stagnant).

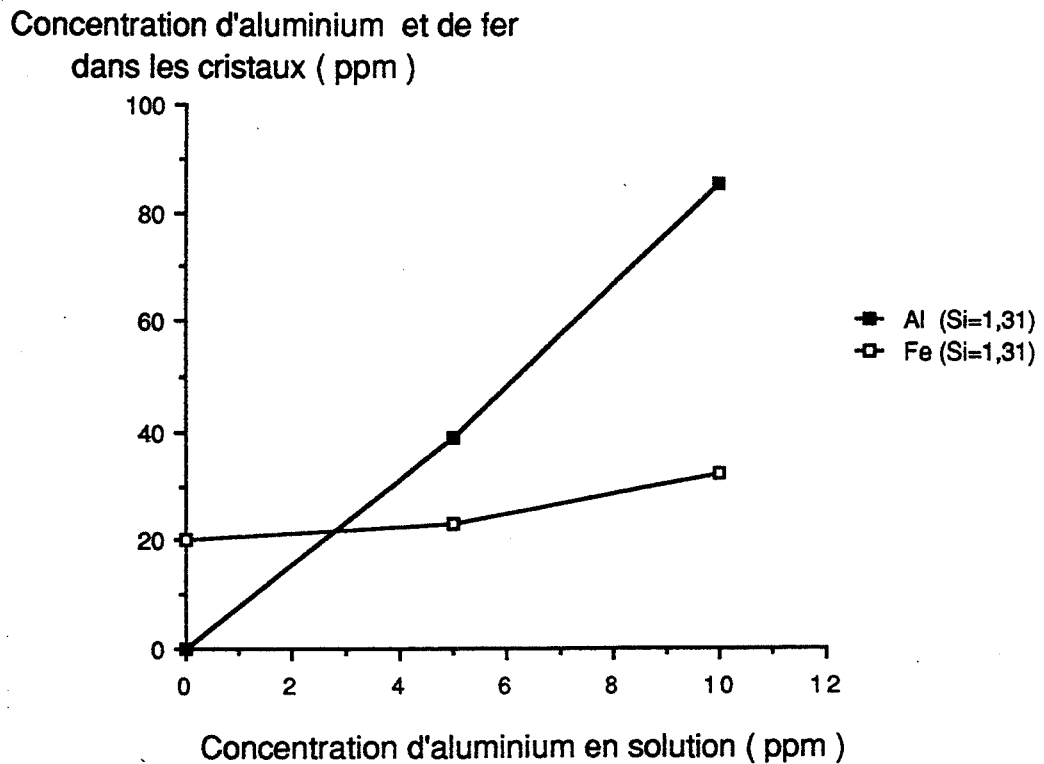


Figure 5.14 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur les concentrations d'aluminium et de fer dans les cristaux (Si = 1,31 ; 500 t.min<sup>-1</sup>).

### 3.3.) SPECTROMETRIE DE MASSE D'IONS SECONDAIRES

Cette technique a été utilisée pour obtenir des profils de concentrations de l'aluminium à partir de la surface des cristaux. Elle est difficile à utiliser dans notre cas : en effet nous ne disposons pas d'étalon car il est impossible de fabriquer des cristaux de KDP contenant des concentrations déterminées d'aluminium ; les profils obtenus fourniront donc uniquement une information qualitative. De plus, les surfaces de nos cristaux ne sont pas parfaitement planes ce qui pose des difficultés pour orienter le faisceau d'ions. Les différents canaux du spectromètre de masse enregistrent des intensités correspondant à des rapports  $M/ne^-$  où  $M$  est la masse molaire de l'entité détectée et  $e^-$  sa charge électrique.

Nous avons choisi de suivre dans nos expériences les profils de concentration de l'aluminium, du chlore, du palladium et du phosphore. L'aluminium sera détecté suivant le rapport 27 correspondant à l'espèce  $Al^+$ . Les rapports choisis pour le chlore, le palladium et le phosphore sont respectivement égaux à 35, 105 et 31. Le palladium utilisé pour la couche de métallisation permet de détecter le moment où le faisceau d'ions atteint la surface véritable du cristal. Le phosphore qui est un composant majeur du KDP nous permet d'avoir une valeur d'intensité constante par rapport à laquelle l'évolution des autres concentrations peut être suivie.

Les profondeurs sont mesurées en durée de pénétration du faisceau par faute d'étalon. Des mesures de profondeur du cratère causé par le faisceau ont été effectuées à l'aide d'un rugosimètre (TENCOR INSTRUMENT). Elles nous donnent une valeur de profondeur approximative de 8 microns pour 40 minutes de pénétration.

Les figures 5.15, 5.16 et 5.17 montrent trois exemples de profils de concentration que nous avons sélectionnés comme étant les plus représentatifs. Les courbes d'intensités ont été lissées. Le faisceau d'ions est dirigé sur des surfaces appartenant à la partie prismatique des cristaux de KDP qui se sont développés dans des milieux stagnants. Les trois premières minutes correspondent à l'érosion de la couche métallisée et n'ont donc pas été représentées.

La concentration en palladium devient nulle après huit minutes. La concentration en phosphore reste bien entendu constante. La concentration en aluminium est maximale à la surface puis elle décroît rapidement pour atteindre une valeur constante ou parfois pour continuer de diminuer légèrement. Le rapport entre le maximum et cette valeur quasi constante s'étend sur un domaine allant de 20 à 500 suivant les spectres. Les maxima eux-mêmes sont parfois différents d'un facteur pouvant atteindre 15. Aucune corrélation n'a pu être établie entre la valeur du maximum et la valeur constante. La concentration du chlore est aussi maximale en surface ; elle décroît plus ou moins vite ensuite pour atteindre une valeur nulle. Elle ne semble donc pas liée à la concentration en aluminium.

L'imagerie permet d'obtenir la répartition en surface de l'aluminium. La photographie de la figure 5.18 a été prise sur une plage de surface de 50 microns de diamètre, voisine de celle du profil de la figure 5.17. Les parties brillantes représentent les parties contenant de l'aluminium : on s'aperçoit donc que celui-ci est réparti à la surface de façon relativement non homogène. On retrouve les différences constatées précédemment entre les concentrations superficielles.

Intensité (coups . s<sup>-1</sup>)

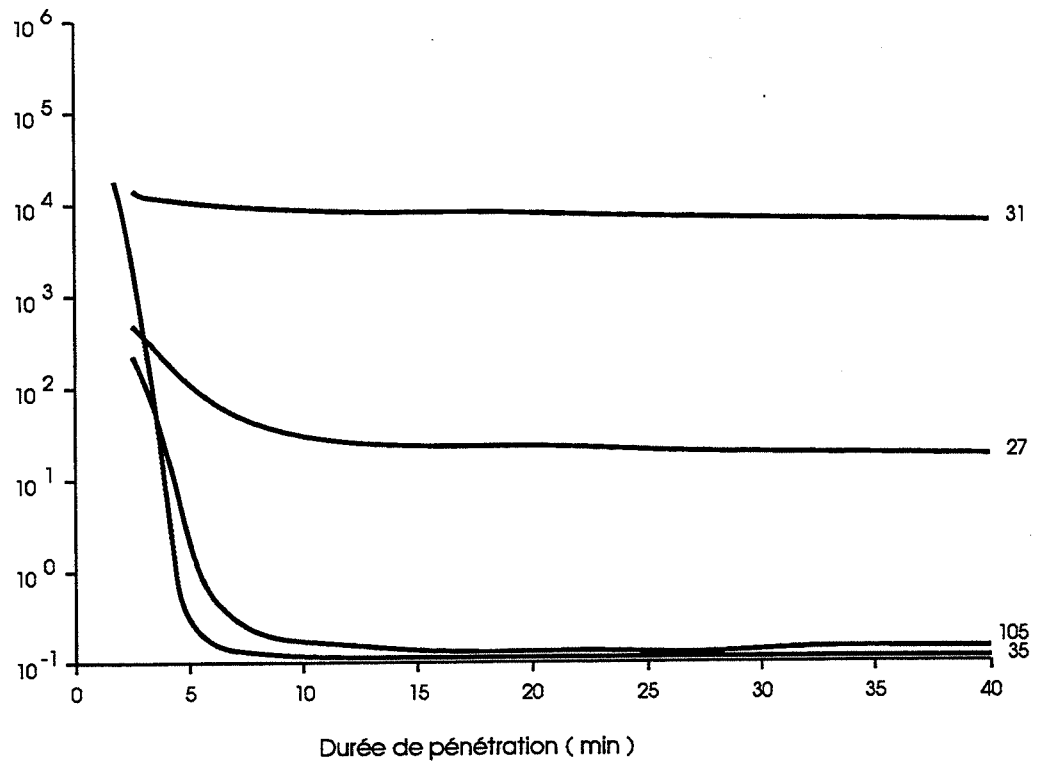


Figure 5.15 : Profils de concentration par SIMS en phosphore (31), aluminium (27), chlore (35) et palladium (105) d'un cristal produit avec 5 ppm d'aluminium en solution ( $S_i = 1,32$  ; milieu stagnant).

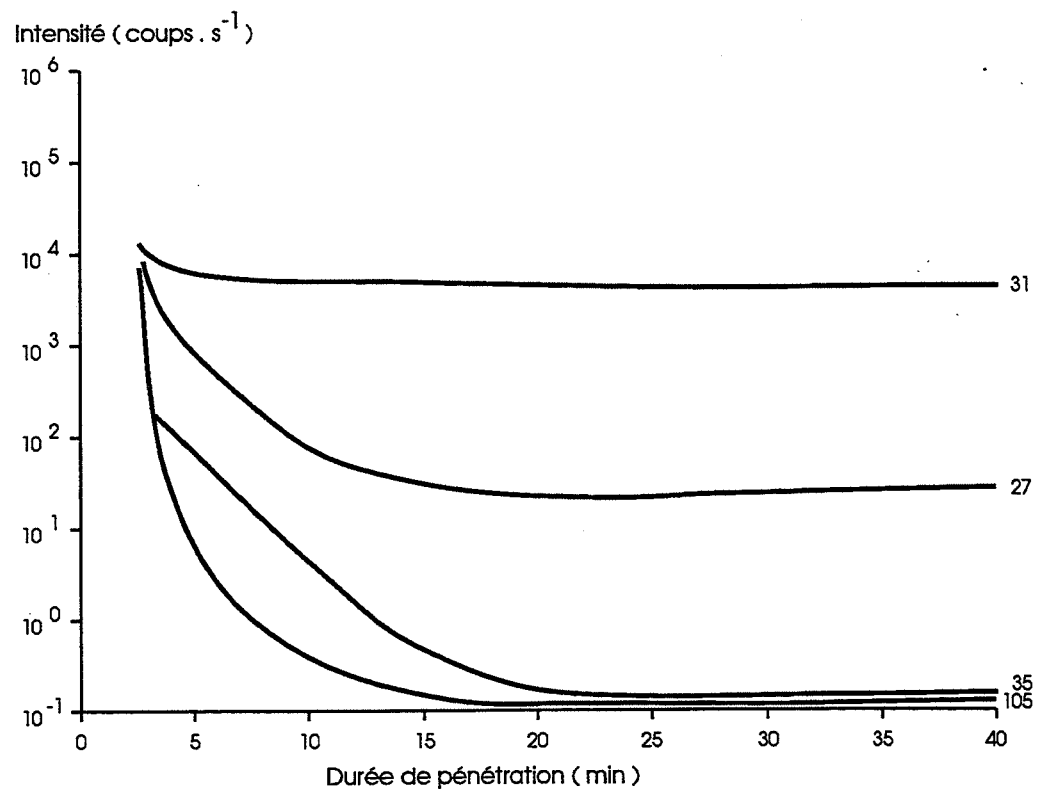


Figure 5.16 : Profils de concentration par SIMS en phosphore (31), aluminium (27), chlore (35) et palladium (105) d'un cristal produit avec 8 ppm d'aluminium en solution ( $S_i = 1,32$  ; milieu stagnant).

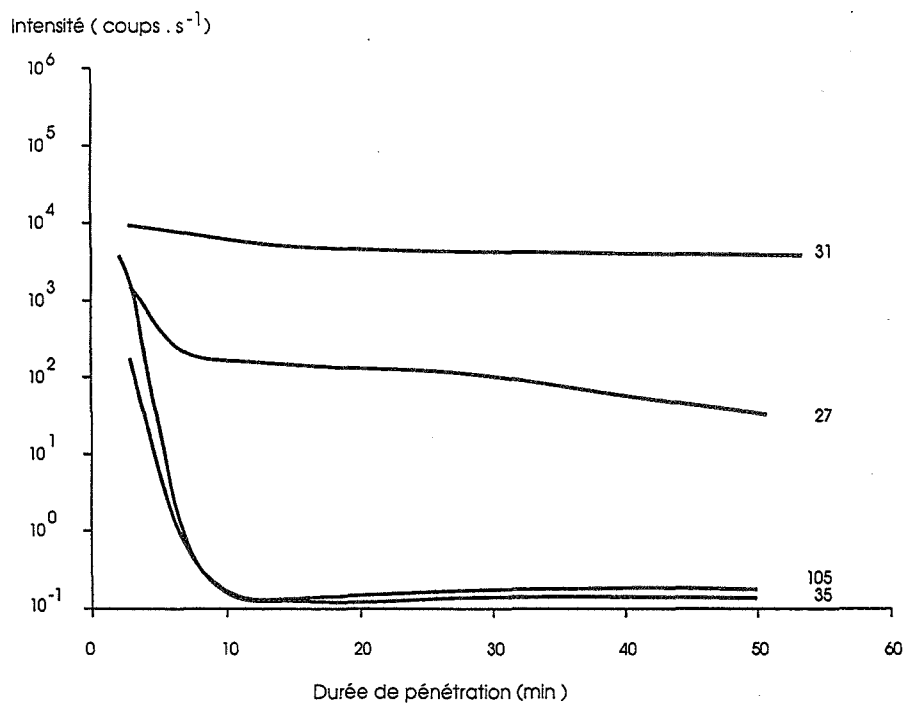


Figure 5.17 : Profils de concentration par SIMS en phosphore (31), aluminium (27), chlore (35) et palladium (105) d'un cristal produit avec 5 ppm d'aluminium en solution (  $Si = 1,34$  ; milieu stagnant).

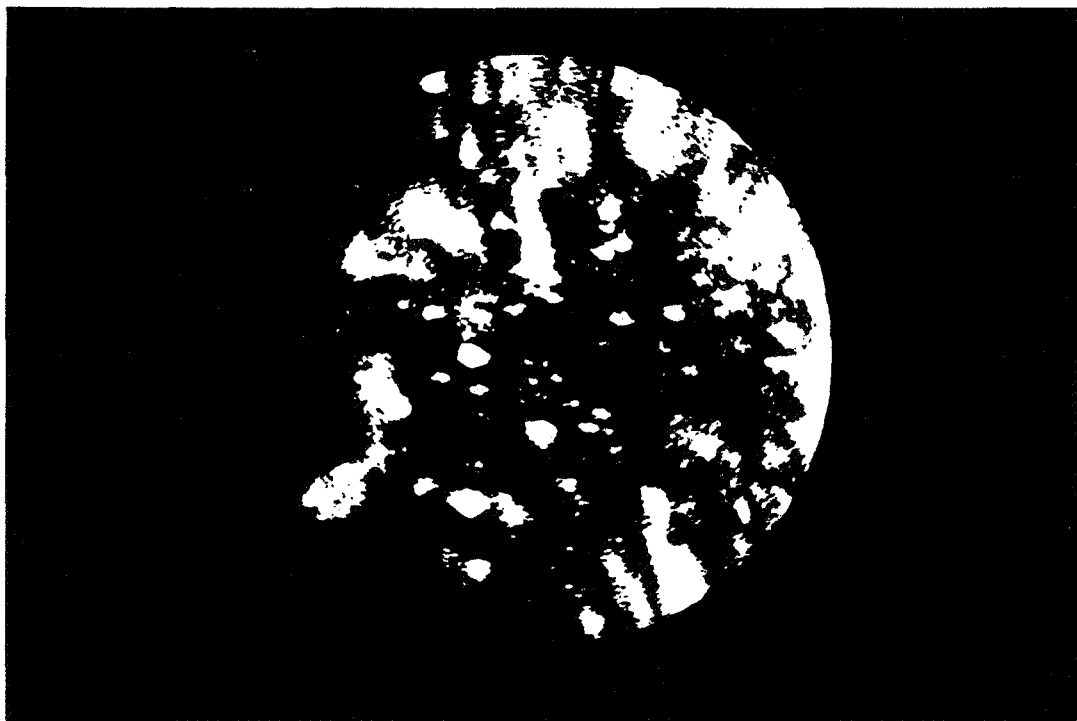


Figure 5.18 : Vue par imagerie SIMS de la plage d'étude de la figure 5.17 (l'aluminium est représenté par les parties blanches sur la photographie).

## IV. INTERPRETATION DES RESULTATS ET DISCUSSION

### 4.1.) RECAPITULATIF DES RESULTATS

Les expériences relatées sont parfois difficiles à relier entre elles d'un point de vue quantitatif : soit les méthodes expérimentales sont différentes (microcalorimétrie et conductimétrie), soit le nombre d'expériences n'est pas assez important pour être représentatif (analyse des cristaux) ; on s'attachera donc la plupart du temps à se limiter à des interprétations qualitatives. Les résultats précédents peuvent se résumer ainsi :

- a) Dans les expériences de germination et croissance en milieu stagnant, l'équilibre thermodynamique est seulement atteint en absence d'aluminium en solution pour une forte sursaturation initiale quand le produit PROLABO est utilisé pour réaliser la sursaturation. Si le produit MERCK est choisi, l'équilibre peut être atteint pour une sursaturation initiale beaucoup plus basse. Quand l'aluminium est présent en solution et quel que soit le produit, on obtient un palier d'avancement dont la valeur décroît quand la concentration d'aluminium augmente. Pour une sursaturation donnée, les vitesses de croissance linéaire diminuent également quand la concentration d'aluminium en solution augmente.
- b) La présence d'aluminium en solution entraîne des modifications morphologiques des cristaux de KDP dont la forme générale devient moins massive et plus irrégulière. La topographie des surfaces prismatiques devient également plus accidentée. Les cristaux subissent seulement un allongement quand le produit MERCK a été utilisé.
- c) La concentration d'aluminium dans les cristaux semble augmenter en fonction de la concentration d'aluminium en solution. Le fer présent dans le produit PROLABO pénètre également dans les cristaux pendant la croissance.
- d) La concentration d'aluminium est maximale en surface puis elle décroît rapidement avant de se stabiliser à une valeur constante. L'aluminium n'est pas réparti de manière homogène à la surface des cristaux.

### 4.2.) ROLE DES IMPURETES DANS LA CROISSANCE DU KDP

#### 4.2.1.) Introduction

Les effets ralentisseurs et même inhibiteurs des ions aluminium et ferrique sur le KDP sont bien répertoriés dans la littérature [121, 124] mais les interprétations sont toujours effectuées à partir d'expériences réalisées avec des monocristaux. Dans notre cas, une des difficultés principales est d'avoir déterminé une vitesse de croissance linéaire globale qui est facteur à la fois des vitesses de croissance pour les faces prismatiques et pour les faces pyramidales. Or on sait que ces deux types de faces ont des vitesses de croissance fort différentes [110, 116, 117] et que les effets de nos impuretés sont négligeables sur les faces pyramidales [129].

Les raisonnements qui vont suivre vont s'appliquer en fait surtout aux faces prismatiques du KDP ; mais il est bien entendu que les croissances des deux faces ne sont pas indépendantes : elles sont même directement liées au niveau des arêtes. Par conséquent si la croissance des faces prismatiques est nulle, la croissance globale du cristal diminuera très fortement. On peut ainsi expliquer l'allongement des cristaux que nous avons observé en présence d'aluminium en solution. L'allongement vient probablement du ralentissement de la vitesse de croissance des faces prismatiques plus important qu'en absence d'aluminium.

Plusieurs faits doivent être expliqués : on peut se demander pourquoi l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours atteint en absence d'impureté et comment intervient la valeur de

la sursaturation initiale ? De même, comment l'aluminium agit-il pour faire diminuer la vitesse de croissance linéaire ?

#### 4.2.2.) Vitesses de croissance linéaire

Nous avons d'abord examiné si les lois de vitesse de croissance linéaire étaient modifiées en présence d'aluminium. Nous avons vu (voir Chap. 4) que la croissance du KDP vérifiait la loi suivante :

$$\frac{dr}{dt} = K_1 (S - 1)^n \quad (1.4)$$

où  $K_1$  est voisin de  $10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  et  $n$  est probablement égal à 2.

Nous avons utilisé le calcul réalisé pour des solutions ne contenant pas d'aluminium : les résultats sont représentés dans le tableau 5.2. Quant à la pente elle augmente et atteint des valeurs qui physiquement ne signifient plus rien. Il ne semble donc pas exister une loi simple non empirique permettant d'exprimer la vitesse de croissance linéaire du KDP en présence d'aluminium en solution.

On peut objecter que le modèle sphérique devient particulièrement inadapté en cas de croissance avec de l'aluminium en solution. En effet, la surface est certainement mal estimée au vu des morphologies observées qui sont très irrégulières. Pourtant l'augmentation de la pente apparaît également dans le cas de croissance avec des solutions préparées à l'aide du produit MERCK. Or dans ce cas, les cristaux présentent une morphologie régulière.

Produit utilisé pour la sursaturation initiale (PR = PROLABO, ME = MERCK)	PR	PR	PR	PR	PR	PR	ME	ME	ME
Sursaturation initiale	1,42	1,42	1,42	1,32	1,32	1,32	1,24	1,24	1,24
Concentration d'aluminium en solution	0	11	26	0	5	8	0	4	10
Coefficient de corrélation	0,99	0,96	0,96	0,99	0,99	0,98	0,98	0,98	0,96
Pente (m)	0,87	4,29	12	2,19	4,56	5,96	1,09	1,3	11,8

Tableau 5.2 : Récapitulatif des corrélations de vitesses expérimentales de croissance linéaire en présence d'aluminium en solution.



#### 4.2.3.) Analyse des cristaux

La non homogénéité constatée sur la figure 5.18 semble montrer que toutes les régions de la surface n'ont pas besoin d'avoir la même densité d'aluminium pour qu'un blocage de la croissance globale du cristal intervienne. Ceci est probablement en rapport avec la notion de sites dont certains jouent un rôle essentiel dans les théories de croissance cristalline comme les sites kinks situés au niveau des marches. Les zones de forte concentration correspondraient donc peut-être à des régions de la surface où le nombre de sites kinks par exemple, est élevé.

La spectrométrie de masse d'ions secondaires est une technique prometteuse qui pourrait fournir des renseignements plus complets encore dans le cas d'une utilisation systématique qui sortait du cadre de ce travail.

La concentration d'aluminium dans les cristaux augmente en fonction de la concentration d'aluminium en solution qui reste pratiquement constante au cours des expériences. Le résultat est moins net quand le dosage est effectué avec des cristaux issus de croissance en milieu stagnant. On peut le comprendre car le nombre des cristaux contenus dans la masse analysée est beaucoup plus faible que pour les dosages de cristaux produits dans des solutions agitées : par conséquent, statistiquement, le résultat est plus représentatif dans ce dernier cas. Il n'est pas possible d'après nos expériences de tirer une relation entre les concentrations d'aluminium dans les cristaux et dans la solution ; nous ne disposons pas de résultats en nombre suffisant .

De plus la concentration d'aluminium dans les cristaux semble aussi dépendre de la sursaturation initiale d'après la figure 5.13. En fait cette dernière dépendance montre probablement que "l'histoire" de la croissance du cristal dans un milieu à sursaturation décroissante est un facteur aussi important que la concentration d'aluminium en solution. On trouve d'ailleurs dans cette remarque l'aspect de compétition entre la sursaturation et la concentration d'impuretés en solution. Les coefficients de ségrégation (rapport entre les concentrations d'aluminium dans les cristaux et dans la solution) ont été calculés : ils varient suivant les cas de 1 à 9 ce qui est conforme aux résultats obtenus par d'autres auteurs [130, 131].

Le fer a un rôle similaire à celui de l'aluminium pour la cinétique de croissance globale ; on peut penser que l'augmentation de la concentration de fer dans les cristaux en fonction de la concentration d'aluminium en solution (et donc aussi dans les cristaux) vient probablement du fait que plus les impuretés d'aluminium s'intègrent au réseau, plus la croissance est ralentie et par conséquent le fer a d'autant plus de chance de pouvoir lui aussi s'intégrer.

Par contre les concentrations de chlore dans les cristaux sont étonnamment élevées ; bien qu'on ne connaisse pas l'étalonnage du chlore en spectrométrie de masse d'ions secondaires, il est étrange de constater que la concentration en chlore devient nulle très près de la surface. On signalera pour terminer que contrairement à [136], aucune corrélation entre les concentrations d'aluminium et de chlore dans les cristaux de KDP n'a pu être faite.

#### 4.2.4.) Hypothèse d'un mécanisme d'action des impuretés

Les expériences réalisées à partir du produit PROLABO ont montré que l'équilibre est atteint seulement pour une forte sursaturation initiale ; on a trouvé environ 15 ppm de fer dans ce produit, ce qui revient à préparer des solutions sursaturées ayant toujours une concentration en fer égale à environ 5 ppm (on a fait l'hypothèse que le fer passait en solution dans le même rapport que le KDP). Le produit MERCK ne contient par contre pas de fer : on comprend ainsi que l'équilibre puisse être atteint. Dans le cas du produit PROLABO, seule une forte sursaturation initiale peut compenser l'effet négatif du fer par la croissance.

La présence de ce fer dans toutes les expériences ne pose pas de difficulté : il faut seulement ne pas oublier qu'à l'effet variable de l'aluminium suivant sa concentration se superpose celui constant du fer. Il reste à comprendre le rôle de la sursaturation initiale que l'on doit envisager simultanément avec celui de la concentration en impuretés (aluminium et fer). Il est logique de

considérer la croissance du KDP en présence d'impuretés comme un problème de compétition entre deux sortes d'espèces chimiques pour s'intégrer au réseau cristallin du KDP : les unités normales de croissance et les impuretés.

A ce niveau on ne fait aucune hypothèse ni sur la forme à partir de laquelle l'impureté est intégrée au réseau (sous forme ionique  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  ou sous forme de complexes hydratés ou phosphatés [135]) ni sur les modifications pouvant intervenir dans le réseau (substitution de  $K^+$  par  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ , départ de  $H^+$  pour satisfaire l'électroneutralité [132, 133]). On admet seulement que les impuretés ralentissent ou bloquent la croissance cristalline sans chercher à connaître directement de quelle manière elles interviennent sur le mécanisme.

La concentration en aluminium varie au maximum de 3 % au cours des expériences (cette valeur a été déterminée à partir de dosages effectués sur des cristaux) ; on peut donc considérer que la sursaturation est le paramètre dont les variations conditionnent le plus la croissance. Si la sursaturation initiale est très forte, la croissance est très rapide au départ et les impuretés s'intègrent au réseau faiblement. Le système évolue vers des sursaturations plus basses mais suffisamment vite pour qu'à aucun moment une couche de croissance contienne assez d'impuretés pour bloquer la croissance.

On peut expliquer ainsi que l'équilibre ne soit pas atteint si la sursaturation initiale n'est pas assez forte pour la quantité de fer présente en solution : en effet si l'intégration des unités normales de KDP dans les couches de croissance n'est pas assez rapide, les impuretés vont avoir le temps de s'intégrer aux couches et seront de plus en plus nombreuses à chaque couche jusqu'à finir par bloquer la croissance.

Ce type de raisonnement qualitatif permet également de comprendre que pour une sursaturation initiale donnée le palier final aura une valeur d'autant plus faible que la concentration d'aluminium en solution sera plus forte. On est proche des modèles reliant le ralentissement des marches à la durée pendant laquelle la surface s'étendant devant elles, a été exposée aux impuretés [78]. Cette interprétation s'accorde avec les profils de concentration en aluminium où on observe une forte augmentation de cette concentration à quelques microns de la surface.

#### 4.3.) INTERPRETATION DES RESULTATS A L'AIDE DE MODELES THEORIQUES

##### 4.3.1.) Modèle de CABRERA-VERMILYEA

D'après ce modèle, on assiste à un blocage de la croissance si la distance  $d_I^{-1/2}$  entre deux impuretés est inférieure au double du rayon du germe critique bidimensionnel  $r_c$  donné par la relation (1.1) :

$$r_c = \frac{\gamma V_m}{RT \sigma} \quad (1.1)$$

Si cette condition n'est pas remplie, la vitesse de propagation des marches  $V_i$  est ralentie suivant la relation :

$$V_i = V \cdot (1 - 2r_c \cdot d_I^{+1/2})^{1/2} \quad (1.9)$$

où  $V$  est la vitesse sans impureté.

Nous allons d'abord examiner si un blocage suivant ce critère peut effectivement expliquer nos résultats. On considère une expérience en milieu stagnant ayant abouti à un palier pour une

sursaturation de 1,24 et une concentration d'aluminium dans les cristaux égale à 20 ppm. On calcule la valeur  $r_c$  correspondante avec :

$$\begin{aligned}\gamma &= 14 \text{ mJ.m}^{-2}, \\ R &= 8,3 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}V_M &= 58,37 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3.\text{mole}^{-1}, \\ T &= 293 \text{ K} \quad \text{et} \quad \sigma = 0,24.\end{aligned}$$

On obtient une valeur de  $r_c$  égale à environ 14 angströms. On considère maintenant une répartition homogène de l'aluminium en volume comme en surface. Un simple calcul montre que le cristal contient approximativement 1 mole d'aluminium pour 10 000 moles d'unités de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  soit 2 500 NAV mailles de KDP (NAV est le nombre d'AVOGADRO).

Une unité d'aluminium à la surface (on ne tient pas compte de la forme chimique sous laquelle elle se trouve) peut être prise par hypothèse comme le centre d'un disque de 2 500 mailles de KDP soit de rayon 100 angströms si on utilise les dimensions de la maille quadratique du KDP.

Ce calcul assez approximatif montre qu'en estimant une répartition de l'aluminium en surface parfaitement homogène, deux unités d'aluminium sont séparées de 400 angströms soit près de quinze fois le diamètre du germe critique bidimensionnel. Il n'est pas possible pour autant d'affirmer que ce mécanisme de blocage ne s'applique pas à notre cas ; en effet les profils de concentration montrent que l'aluminium est nettement plus ségrégué en surface qu'au sein du cristal. De plus la validation du critère de blocage n'est nécessaire qu'au voisinage des marches pour rendre la croissance impossible.

On peut également examiner si nos résultats expérimentaux de cinétique peuvent être corrélés avec la relation (1.9) qui s'écrit en remplaçant  $r_c$  par son expression :

$$\frac{V_i}{V} = \left(1 - 2 \frac{\gamma V_M}{RT \sigma} d_I^{+1/2}\right)^{1/2} \quad (5.1)$$

On a supposé que la variation de tension superficielle était négligeable en présence de l'aluminium. Dans le cas d'une croissance sans impureté qui suit un mécanisme BCF, on a :

$$\frac{dr}{dt} = \frac{a}{y_0} \cdot V \quad (1.3)$$

où  $a$  est la hauteur d'une marche et  $y_0$  l'espacement entre deux marches.

On admet que le facteur  $a/y_0$  n'est pas influencé par la présence de l'aluminium. On a donc le droit d'écrire :

$$\frac{V_i}{V} = \frac{dr/dt \text{ (avec aluminium)}}{dr/dt \text{ (sans aluminium)}} = \frac{R_i}{R} \quad (5.2)$$

Il est ainsi possible de vérifier si l'allure des courbes expérimentales  $R_i/R$  est semblable à celle des courbes théoriques  $V_i/V$ . Il est intéressant pour la suite d'exprimer  $r_c$  en espacement moléculaire, c'est-à-dire en distance entre deux unités de KDP dans une maille. Cette distance est d'environ 4 angströms.

Si on note  $D_I$  la distance entre deux impuretés exprimée en espacement moléculaire, on obtient :

$$\frac{R_i}{R} = \left(1 - \frac{1,66}{S-1} \times \frac{1}{D_I}\right)^{1/2} \quad (5.3)$$

La figure 5.19 représente les courbes  $R_i/R$  en fonction de la sursaturation  $S$  pour différentes valeurs de  $D_I$ . On a superposé les courbes expérimentales  $R_i/R$  en fonction de la sursaturation dans le cas d'une sursaturation initiale de 1,32 et pour différentes concentrations d'aluminium en solution. Mais on ne connaît pas les distances  $D_I$  pour les courbes expérimentales : on peut seulement supposer au vu des profils de concentration en aluminium que cette distance diminue conjointement avec  $S$ . Cela signifie donc que lorsque la sursaturation diminue, on ne reste pas sur une même courbe de la figure 5.19 mais qu'on passe à des courbes correspondant à des valeurs de  $D_I$  inférieures.

On observe que les courbes expérimentales franchissent dans leur première partie des courbes théoriques dont la valeur de  $D_I$  varie énormément. Par contre, la partie finale de la croissance s'effectuerait avec une valeur  $D_I$  pratiquement constante : ceci est contradictoire avec l'observation des profils de concentration qui montrent une forte augmentation près de la surface de la concentration en aluminium des cristaux.

#### 4.3.2.) Modèle de ALBON-DUNNING

Le ralentissement de la vitesse de propagation des marches  $V_i$  est donné par la relation suivante:

$$V_i = V [2r_c - (1 - C_{IA}) \cdot 2r_c + (1 - C_{IA})] \cdot (1 - C_{IA})^{2r_c} \quad (1.8)$$

où  $C_{IA}$  représente la concentration en impuretés par espacement moléculaire. Comme au paragraphe précédent, il est possible de se ramener à une courbe de type  $R_i/R$  ; si on désigne par  $D_I$  la distance entre deux impuretés exprimée en espacement moléculaire, on obtient :

$$\frac{R_i}{R} = \left[ \frac{6,72}{S-1} - \left(1 - \frac{1}{D_I}\right) \times \frac{6,72}{S-1} + \left(1 - \frac{1}{D_I}\right) \right] \cdot \left(1 - \frac{1}{D_I}\right)^{\left(\frac{6,72}{S-1}\right)} \quad (5.4)$$

La figure 5.20 représente les courbes  $R_i/R$  en fonction de la sursaturation  $S$  pour différentes valeurs de  $D_I$ . Les mêmes courbes expérimentales qu'au paragraphe précédent ont été représentées. Les mêmes remarques peuvent être faites au sujet des variations de  $D_I$  dans l'évolution des sursaturations expérimentales : ces variations sont très faibles à la fin de la croissance. De plus le blocage s'effectuerait pour des distances entre impuretés inférieures à trois espacements moléculaires. Même si on n'a pas d'information sur la position de l'aluminium dans le réseau cristallin du KDP, il est assez difficile d'imaginer une telle proportion d'impuretés.

#### 4.3.3.) Conclusions sur les modèles théoriques existants

Les modèles de CABRERA-VERMILYEA et d'ALBON-DUNNING ne semblent pas s'appliquer à l'influence de l'aluminium sur la croissance du KDP en solution. On peut certes arguer du fait que le rapport  $R_i/R$  expérimental est entaché d'erreurs car la valeur de  $R$  est établie pour une solution sursaturée ne contenant certes pas d'aluminium, mais une petite quantité de fer. Cela ne paraît pas raisonnablement devoir modifier nos conclusions. Les deux modèles s'ils sont souvent évoqués, n'ont d'ailleurs jamais été réellement mis en évidence expérimentalement de façon claire.

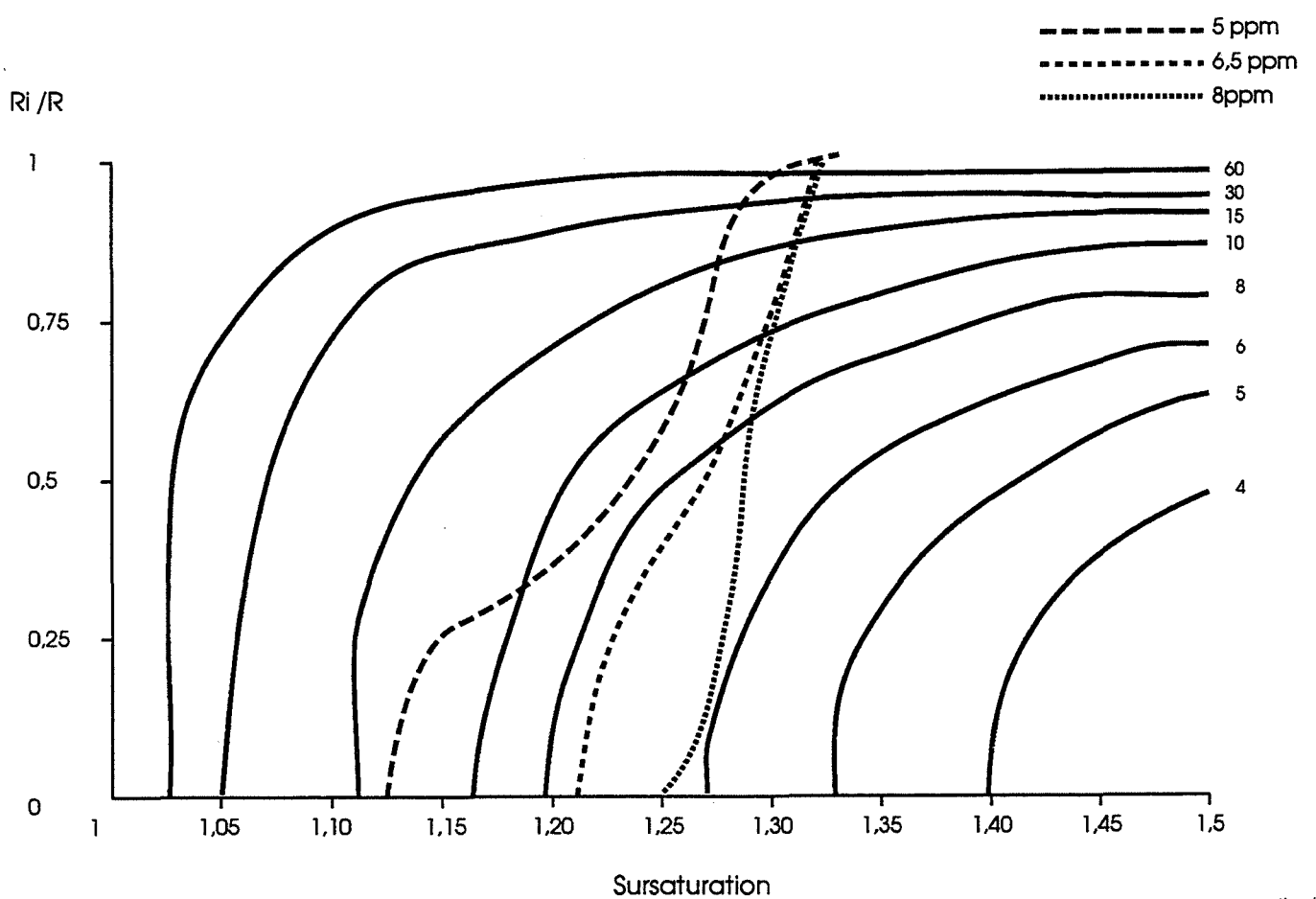


Figure 5.19 : Comparaison des variations en fonction de la sursaturation de la grandeur théorique  $R_i/R$  du modèle de CABRERA-VERMILYEA (suivant les valeurs de  $D_I$  indiquées en colonne sur la droite de la représentation) et des grandeurs  $R_i/R$  expérimentales pour différentes concentrations d'aluminium en solution ( $S_i = 1,32$  ; milieu stagnant).

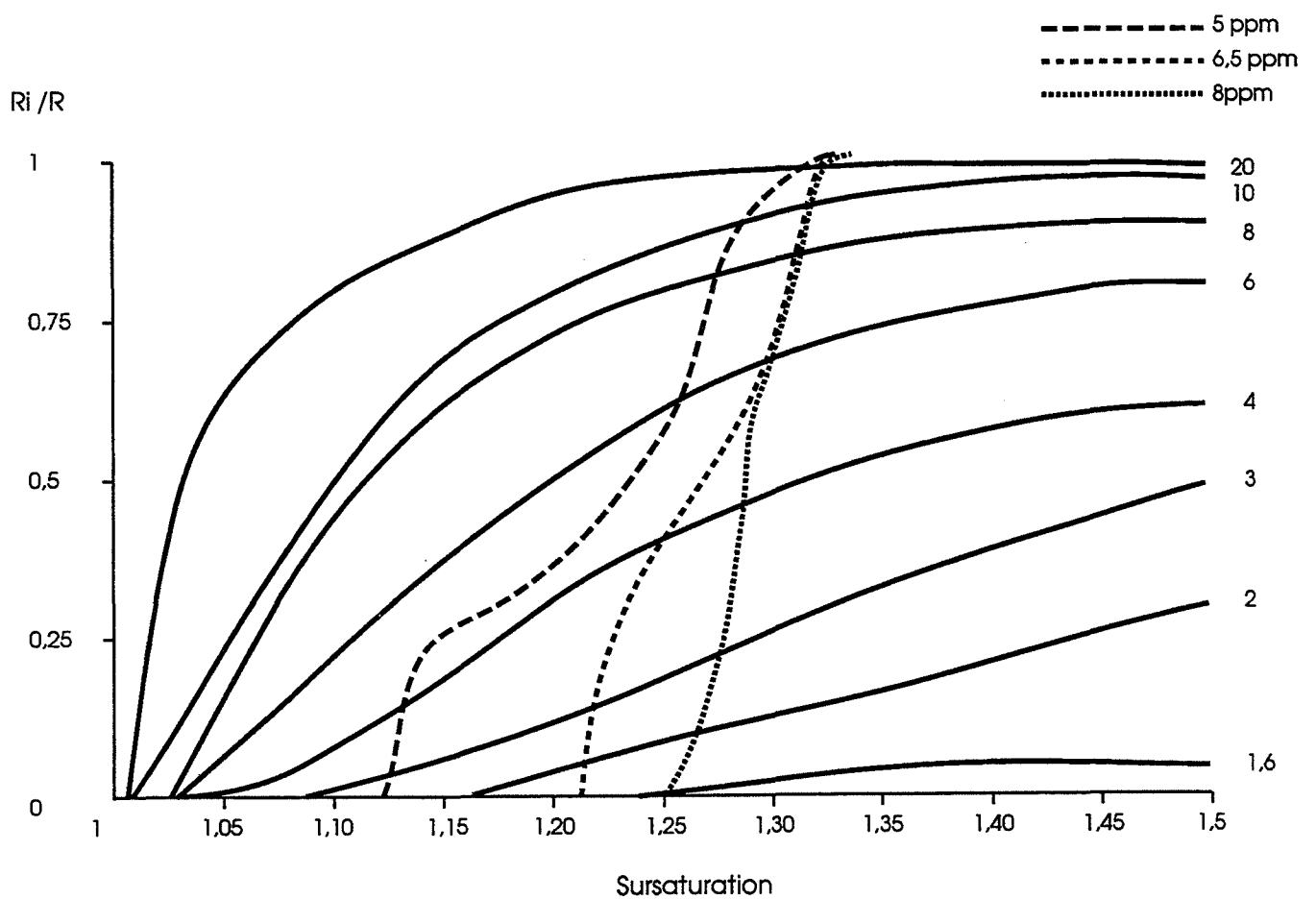


Figure 5.20 : Comparaison des variations en fonction de la sursaturation de la grandeur théorique  $R_i/R$  du modèle de ALBON-DUNNING (suivant les valeurs de  $D_I$  indiquées en colonne sur la droite de la représentation) et des grandeurs  $R_i/R$  expérimentales pour différentes concentrations d'aluminium en solution ( $Si = 1,32$  ; milieu stagnant).

#### 4.3.4.) Essai de modélisation de la croissance du KDP en présence d'impuretés

##### 4.3.4.1.) Idées directrices du modèle

Nous nous sommes proposés de modéliser l'influence de l'aluminium sur la cinétique de croissance d'une poudre cristalline de KDP en solution. Les modèles précédents nécessitent la description d'une topographie cristalline particulière avec notamment la présence de marches. Nous nous sommes dégagés de cette contrainte en admettant seulement qu'il existe à la surface du cristal des sites essentiels pour la croissance au niveau desquels s'effectue l'intégration au réseau. On peut les assimiler à des sites kinks.

Les expériences nous ont révélé l'importance de l'aspect de concurrence entre les unités de croissance normales du KDP et les impuretés ; ceci nous conduit à définir deux types d'unités de croissance sans pour autant avoir à les décrire trop précisément : unités de croissance normales et anormales de KDP. Les unités de croissances normales du KDP en solution sont  $K^+$  et  $H_2PO_4^-$ , soit pour simplifier  $KH_2PO_4$  : on les note (A). Par contre, l'incertitude est totale quant à la manière dont l'aluminium s'intègre au réseau. L'hypothèse de substitution de  $K^+$  par  $Al^{3+}$  est la plus fréquente dans la littérature [132, 133]. On se contentera d'admettre par hypothèse que l'aluminium forme avec  $H_2PO_4^-$  une unité de croissance anormale de KDP : on la note (I).

La compétition entre ces deux types d'unités de croissance devra nous permettre de parvenir au phénomène de blocage.

##### 4.3.4.2.) Principales hypothèses

Le nombre de sites où s'effectue l'intégration au réseau est limité à une valeur  $s$  qui est le nombre de moles de ces sites par unité de surface. Ce nombre  $s$  est une constante indépendante du temps et donc de la sursaturation. C'est une approximation très vraisemblable dans l'intervalle de sursaturation considérée ( $S$  allant de 1,32 à 1). Il n'est pas attribué de position aux sites qui seront envisagés. La possibilité d'avoir des sites dont la durée de vie est brève n'est pas du tout exclue : l'important est d'admettre que statistiquement le nombre de sites d'intégration est toujours le même par unité de surface. On sait d'ailleurs bien qu'un site kink se crée spontanément par le simple jeu de fluctuations thermiques (voir ANNEXE A). Le modèle permet ainsi de décrire sans l'explicitier, la progression d'une marche, par exemple en supposant qu'un site kink disparaissant est remplacé par un autre site kink situé toujours sur le front de la marche.

L'accroissement de la masse et donc de la surface du cristal se fera au moyen de ces sites. La surface du cristal est assimilée à un maillage où coexistent trois types de sites : les sites qui ne sont pas concernés par l'intégration notés  $\langle 0 \rangle$ , les sites d'intégration normaux notés  $\langle A \rangle$  et les sites d'intégration anormaux notés  $\langle I \rangle$ .

Les sites  $\langle A \rangle$  sont des sites occupés par une unité de croissance normale de KDP et les sites  $\langle I \rangle$  sont des sites occupés par une unité de croissance anormale de KDP : les deux types de site peuvent servir à l'intégration d'unités de croissance en solution normales (A) ou anormales (I) ; ils deviennent alors respectivement des sites  $\langle A \rangle$  ou  $\langle I \rangle$ .

Les unités de croissance ne peuvent pas s'échanger entre les sites : la seule façon de réaliser l'intégration d'unités de croissance est donc d'effectuer le transfert des unités de croissance en solution vers les sites de croissance (on exclut ainsi la diffusion en surface).

On peut également envisager le départ d'une unité de croissance d'un site  $\langle A \rangle$  ou  $\langle I \rangle$ . Il s'ensuit alors respectivement le passage en solution d'une unité de croissance qui devient (A) ou (I). Le nombre de sites étant constant, il faut considérer que ce site est toujours un site d'intégration ; c'est une hypothèse relativement évidente quand on songe qu'un site de nature kink l'est de par sa position le long d'une marche ; il est ainsi normal que les unités de croissance sous-jacentes soient aussi des

sites kinks. Par contre sa nature peut être différente, ce site devient (ou demeure) <A> ou <I> suivant la nature de l'unité de croissance située au-dessous de celle passée en solution. La description de la surface et les processus d'échange avec la solution ont été résumés sur les figures 5.21 et 5.22.

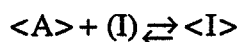
Les processus d'intégration au réseau et de passage en solution ont été représentés au moyen de huit réactions qui envisagent tous les cas possibles suivant la nature des sites et des unités de croissance en solution. Ces huit réactions seront assimilées à des réactions élémentaires et ainsi traitées comme telles. D'un point de vue physique, il est plus clair d'admettre que chacune de ces réactions constitue une suite de réactions élémentaires vraies du type : transport en solution, adsorption, diffusion de surface, diffusion le long de la marche et intégration au réseau dans un site kink ou désorption et transport en solution. Les constantes cinétiques appliquées à chacune des réactions permettent de rendre compte globalement des difficultés plus ou moins grandes qu'ont les unités de croissance (I) à s'intégrer au réseau.

Les réactions sont les suivantes :



Remarque :

Il n'est pas possible de combiner les réactions (1) et (1'), (2) et (2'), (3) et (3'), (4) et (4') ; en effet (2) et (2') par exemple ne sont pas équivalentes à :



La réaction inverse sous entend que la nature de l'unité sous le site <I> est de type normal obligatoirement, ce qui exclut l'autre possibilité. Un tel couplage des réactions étant arbitraire, nous avons renoncé à cette formulation.

#### 4.3.4.3.) *Ecriture des vitesses de réaction*

Les vitesses des réactions (1) à (4) et (1') à (4') seront respectivement notées de  $v_1$  à  $v_4$  et de  $v'_1$  à  $v'_4$ . Les vitesses de  $v_1$  à  $v_4$  dépendent de trois facteurs : la concentration des unités de croissance en solution (A) ou (I), le nombre de sites de croissance en surface des cristaux <A> ou <I> et la constante cinétique.

Les vitesses  $v'_1$  à  $v'_4$  dépendent aussi de 3 facteurs : le nombre de sites de croissance en surface des cristaux <A> ou <I>, la constante cinétique et le nombre de sites <A> ou <I> par rapport au nombre de sites de croissance total dans la couche sous-jacente à la couche de surface. Ce dernier facteur exprime en fait la probabilité qu'une telle réaction ait lieu, ce qui est en rapport avec la remarque du paragraphe précédent. Dans les calculs qui suivront, on admettra que la proportion de sites <A> ou <I> de la couche sous-jacente à la surface est égale à celle de la couche de surface.





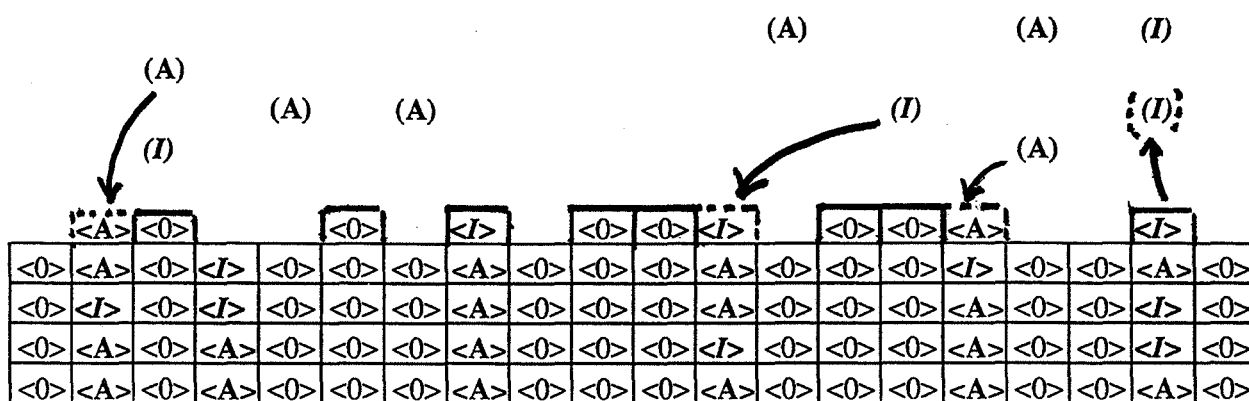


Figure 5.22 : Schématisation des réactions prises en compte par le modèle.

Nous allons maintenant définir les grandeurs utilisées. Les constantes cinétiques des vitesses  $v_1$  à  $v_4$  et  $v'_1$  à  $v'_4$  seront respectivement décrites par les valeurs  $K_1$  à  $K_4$  et  $K'_1$  à  $K'_4$ .

$c$  et  $c_I$  représentent la masse en solution par unité de volume de réacteur des unités de croissance normales et anormales de KDP.  $c$  est donc en fait la concentration de KDP de la solution sursaturée ;  $c_I$  est connue à partir de la concentration d'aluminium en solution si on fait l'hypothèse que l'aluminium remplace le potassium du KDP.  $c_I$  étant très inférieure à  $c$ , il n'y a pas lieu de faire de corrections sur la masse de  $H_2PO_4^-$  qui devrait être déduite de  $c$  puisque ce groupement est d'après notre hypothèse supposé combiné à l'aluminium.

On note  $a$  et  $i$  les nombres de moles de  $\langle A \rangle$  et  $\langle I \rangle$  à la surface d'un cristal. Les vitesses des réactions s'écrivent alors :

$$v_1 = K_1 c.a, \quad v_2 = K_2 c_I.a, \quad v_3 = K_3 c.i, \quad v_4 = K_4 c_I.i \quad (5.5)$$

$$v'_1 = K'_1 a \cdot \frac{a}{a+i}, \quad v'_2 = K'_2 i \cdot \frac{a}{a+i}, \quad v'_3 = K'_3 a \cdot \frac{i}{a+i}, \quad v'_4 = K'_4 i \cdot \frac{i}{a+i} \quad (5.6)$$

#### 4.3.4.4.) *Ecriture des vitesses sur les espèces réactives et bilan matière*

Si on nomme  $N$ ,  $\rho$ ,  $V_M$  et  $V$  respectivement le nombre de cristaux, la masse volumique du KDP, le volume molaire du KDP et le volume du réacteur, on a les égalités suivantes :

$$\frac{da}{dt} = -v_2 + v_3 + v'_2 - v'_3 \quad (5.7)$$

$$\frac{di}{dt} = \frac{-da}{dt} \quad (5.8)$$

$$V \left( \frac{dc}{dt} + \frac{dc_I}{dt} \right) = -4\pi N \rho r^2 \frac{dr}{dt} \quad (5.9)$$

$$V \frac{dc}{dt} = (-v_1 - v_3 + v'_1 + v'_3) N \rho V_M \quad (5.10)$$

$$V \frac{dc_I}{dt} = (-v_2 - v_4 + v'_2 + v'_4) N \rho V_M \quad (5.11)$$

$$a + i = 4\pi r^2 s \quad (5.12)$$

Les cristaux sont considérés comme sphériques. Le terme  $\rho.V_M$  de la relation (5.10) est le même que pour la relation (5.11) : en effet, il n'y a vraisemblablement qu'une très faible variation de densité due à la présence d'aluminium dans le réseau. Le terme  $dc_I/dt$  de la relation (5.11) est indiqué en toute rigueur mais il peut certainement être négligé. Les relations (5.7) et (5.8) expriment les modifications de la répartition en sites  $\langle A \rangle$  et  $\langle I \rangle$ . Les relations (5.10) et (5.11) décrivent le transfert d'unités de croissance de la solution au cristal. Enfin la relation (5.9) permet de relier la variation de masse du cristal à sa vitesse de croissance linéaire.

Les constantes cinétiques  $K_1$  à  $K_4$  et de  $K'_1$  à  $K'_4$  sont respectivement exprimées en  $\text{m}^3.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et  $\text{s}^{-1}$ , si  $\rho$  est exprimé en  $\text{g}.\text{m}^{-3}$ ,  $V$  en  $\text{m}^3$ ,  $V_M$  en  $\text{m}^3.\text{mole}^{-1}$ ,  $c$  et  $c_I$  en  $\text{g}.\text{m}^{-3}$ ,  $t$  en  $\text{s}$ .

Nous allons adimensionner le temps et les constantes cinétiques pour simplifier l'écriture des relations (5.7), (5.10) et (5.11). Dans un premier temps, on posera :

$$t = \frac{\theta}{K_1 C_e} \quad \text{et} \quad C_e = \frac{K'_1}{K_1} \quad (5.13)$$

$C_e$  correspond à la concentration de KDP en solution à l'équilibre en absence d'impureté. Les transformations aboutissent à :

$$(5.7) \Leftrightarrow \frac{da}{d\theta} = -a \frac{K_2 c_I}{K_1 C_e} + c \frac{K_3}{K_1 C_e} + \frac{a i K'_2}{(a+i) K_1 C_e} - \frac{a i}{a+i} \frac{K'_3}{K_1 C_e} \quad (5.14)$$

$$(5.10) \Leftrightarrow \frac{dc}{d\theta} = \left( -\frac{ac}{C_e} - \frac{i K_3 c}{K_1 C_e} + \frac{a i}{a+i} + \frac{K'_3 a i}{(a+i) K_1 C_e} \right) \cdot N\rho \frac{V_M}{V} \quad (5.15)$$

$$(5.11) \Leftrightarrow \frac{dc_I}{d\theta} = \left( -a \frac{K_2 c_I}{K_1 C_e} - \frac{i K_4 c_I}{K_1 C_e} + \frac{K'_2 ac}{K_1 C_e (a+i)} + \frac{K'_4 i i}{K_1 C_e (a+i)} \right) N\rho \frac{V_M}{V} \quad (5.16)$$

$\theta$  est une grandeur de temps adimensionnée. On pose maintenant les nouvelles constantes cinétiques adimensionnées :

$$k_2 = \frac{K_2}{K_1}, \quad k_3 = \frac{K_3}{K_1}, \quad k_4 = \frac{K_4}{K_1}, \quad k'_2 = \frac{K'_2}{K_1}, \quad k'_3 = \frac{K'_3}{K_1}, \quad k'_4 = \frac{K'_4}{K_1} \quad (5.17)$$

On obtient les expressions finales :

$$(5.14) \Leftrightarrow \frac{da}{d\theta} = -a k_2 \frac{c_I}{C_e} + i k_3 \frac{c}{C_e} + \frac{a i}{a+i} k'_2 - \frac{a i}{a+i} k'_3 \quad (5.18)$$

$$(5.8) \Leftrightarrow \frac{di}{d\theta} = -\frac{da}{d\theta} \quad (5.19)$$

$$(5.15) \Leftrightarrow \frac{dc}{d\theta} = \left( -a \frac{c}{C_e} - i \frac{c}{C_e} k_3 + \frac{a a}{a+i} + \frac{a i}{a+i} k'_3 \right) \cdot N\rho \frac{V_M}{V} \quad (5.20)$$

$$(5.16) \Leftrightarrow \frac{dc_I}{d\theta} = \left( -a \frac{c_I}{C_e} k_2 - i \frac{c_I}{C_e} k_4 + k'_2 \frac{a i}{a+i} + k'_4 \frac{i i}{a+i} \right) \cdot N\rho \frac{V_M}{V} \quad (5.21)$$

$$(5.9) \Leftrightarrow V \left( \frac{dc}{d\theta} + \frac{dc_I}{d\theta} \right) = -4\pi N_p r^2 \frac{dr}{dt} \quad (5.22)$$

$$a + i = 4\pi r^2 s \quad (5.12)$$

Après ces transformations mathématiques, il n'y a plus que six constantes cinétiques à déterminer au lieu de huit.

Remarque :

Il reste à déterminer  $s$  pour lui donner une valeur certes approximative mais qui soit physiquement acceptable ;  $s$  est le nombre de moles de sites où l'intégration au réseau est possible par unité de surface. Le problème va donc revenir à estimer le nombre de moles de kinks par unité de surface d'un cristal de KDP. On imagine la surface comme une juxtaposition de mailles quadratiques de KDP. L'aire moyenne d'une face de ce parallépipède est de  $53 \text{ \AA}^2$ . Une maille contenant 4 unités de KDP, le nombre de moles de KDP est de  $1,25 \cdot 10^{-5}$  par  $\text{m}^2$ . La distance  $y_0$  entre deux marches est donnée dans la littérature [45] :

$$y_0 = 19 r_c \quad (5.23)$$

En estimant  $r_c$  le rayon du germe bidimensionnel à l'aide de la relation (1.1) pour une sursaturation moyenne de 1,20, on en déduit que la distance approximative entre deux marches est de  $380 \text{ \AA}$  : on peut donc connaître le nombre de marches rencontrées sur une distance d'un mètre. A partir de cette valeur et du nombre de moles de KDP par mètre déduit du nombre de moles de KDP par  $\text{m}^2$ , on parvient à un nombre de  $1,2 \cdot 10^{-7}$  moles de KDP le long des marches (supposées parallèles) contenues dans un carré d'un mètre de côté. Dans la littérature [34], on estime à environ un site sur dix la proportion de sites kinks d'une marche. La valeur choisie pour  $s$  sera de  $1,2 \cdot 10^{-8}$  moles par  $\text{m}^2$ .

#### 4.3.4.5.) Simulation numérique

##### 4.3.4.5.1.) Principes

Une simulation numérique a été entreprise. Les relations précédentes (5.18), (5.19), (5.20), (5.21), (5.22), (5.12) ont été utilisées pour décrire la croissance d'un nombre  $N$  de cristaux placés dans un milieu de sursaturation initiale  $s$  et dont la concentration en unités de croissance avec impuretés est  $c_I$ . On définit également au départ un rayon initial de cristal et un pas de temps ; au début de la simulation, la valeur de  $i$  est nulle car les cristaux sont supposés ne pas contenir d'impuretés. A chaque incrément de temps  $\Delta\theta$ , on calcule les variations suivantes :

$$\frac{da}{d\theta}, \quad \frac{di}{d\theta}, \quad \frac{dc}{d\theta}, \quad \frac{dc_I}{d\theta}, \quad \frac{dr}{d\theta}$$

Les nouvelles valeurs de  $c$ ,  $c_I$ ,  $r$ ,  $a$  et  $i$  sont établies en ajoutant à la dernière valeur le produit de la variation de la grandeur et de  $\Delta\theta$ . Pour  $a$  et  $i$  une correction supplémentaire est nécessaire pour tenir compte de la nouvelle valeur du rayon du cristal :

$$a(t + \Delta t) = (a(t) + \Delta \theta \cdot \frac{da}{d\theta}) \cdot \left( \frac{r(t + \Delta t)}{r(t)} \right)^2 \quad (5.24)$$

La correction pour  $i$  s'obtient de la même manière en remplaçant  $a$  par  $i$ . Les valeurs du rayon initial et de l'incrément de temps ont été respectivement prises égales à  $10^{-4}$  m et  $10^9$ . Dans tous les cas, le choix de ces valeurs n'est pas très important car les résultats obtenus ne sont pas qualitativement modifiés dans le cas d'un choix différent. Ainsi l'avancement de la réaction sera seulement plus lent à augmenter si on prend une valeur initiale du rayon plus faible.

#### 4.3.4.5.2.) Résultats

L'avancement  $\alpha$  de la croissance est défini par :

$$\alpha = \frac{S_i - S}{S_i - 1} \quad (2.1)$$

Il nous a paru intéressant de rendre compte du recouvrement en impuretés des sites d'intégration. Pour cela, on va étudier  $\beta$  qui est donné par la relation :

$$\beta = \frac{a}{4\pi r^2 s} \quad (5.25)$$

$\beta$  représente en fait la fraction en sites  $\langle A \rangle$  du nombre total de sites d'intégration.  $\beta$  est égal à 1 au départ et peut évoluer jusqu'à 0. Le modèle a été testé pour une sursaturation initiale égale à 1,32.

Les valeurs utilisées pour  $c_I$  et  $N$  ont été regroupées dans le tableau 5.3 suivant :

Concentration d'aluminium en solution (ppm)	$C_I$ (g.l <sup>-1</sup> )	Nombre de cristaux
0	0	35
5	$2,29 \cdot 10^{-2}$	35
6,5	$2,98 \cdot 10^{-2}$	8
8	$3,67 \cdot 10^{-2}$	3
11	$5,05 \cdot 10^{-2}$	1

Tableau 5.3 : Données numériques utilisées dans la simulation.

Les valeurs ont été choisies pour tenter corréler la simulation à des résultats expérimentaux. La corrélation est bonne avec les valeurs des constantes cinétiques suivantes :

$$k_2 = 10^{-10}, k_2' = 10^{-13}, k_3 = 6.10^{-13}, k_3' = 3.10^{-10}, k_4 = 6.10^{-10}, k_4' = 10^{-13}$$

La figure 5.23 représente l'évolution de l'avancement en fonction du temps pour différentes concentrations d'aluminium en solution. Les courbes sont à rapprocher des courbes expérimentales de la figure 5.3. Avec la série des constantes choisies, des paliers finaux sont obtenus pour des valeurs d'avancement proches des valeurs expérimentales.

La différence qui apparaît dans le cas d'une absence d'aluminium en solution s'explique par le fait que les courbes expérimentales sont tirées d'expériences où les solutions sursaturées contiennent une certaine quantité de fer. Les courbes théoriques proviennent elles d'une simulation où le fer n'est pas pris en compte : il est donc normal de parvenir à l'équilibre en milieu pur. En toute rigueur, on aurait du tenir compte du fer pour pouvoir comparer les courbes théoriques et expérimentales. Les valeurs de  $c_I$  seraient alors toutes plus élevées mais on a montré qu'une bonne corrélation serait également possible avec une série de constantes cinétiques très légèrement différentes.

La figure 5.24 représente l'évolution des vitesses de croissance linéaire en fonction de la sursaturation. L'effet du nombre de cristaux ne joue plus ici, on s'aperçoit que dans des milieux contenant de l'aluminium les vitesses sont identiques dans un premier temps à la vitesse établie pour un milieu pur. Ensuite elles diminuent brutalement jusqu'à une valeur nulle et ce pour une sursaturation d'autant plus élevée que la concentration d'aluminium en solution est importante. Ces courbes sont à comparer avec les courbes expérimentales de la figure 5.9 sauf en absence d'impureté où les remarques relatives à la présence de fer s'appliquent. On retrouve pour la plus forte concentration d'aluminium une diminution brutale de la vitesse.

Les courbes de la figure 5.25 représentent l'évolution de  $\beta$  en fonction de la sursaturation. Les sites d'intégration passent brutalement d'une occupation par des unités de croissance normales de KDP à une occupation totale par des unités de croissance contenant de l'aluminium. Comme pour les vitesses de croissance linéaire, ces variations ont lieu pour des sursaturations dépendant de la concentration d'aluminium. La forme de ces courbes n'est pas sans rappeler la forme des profils de concentration d'aluminium dans les cristaux (voir Figures 5.15, 5.16, 5.17).

La valeur finale de  $\beta$  est zéro en présence d'aluminium : cela signifie d'après (5.12) que le nombre de moles d'aluminium par  $m^2$  est égal à  $s$  soit  $1,2.10^{-8}$  donc on a 1 mole d'aluminium pour  $10^3$  moles de KDP (voir 4.3.4.4). Pour une concentration de 6,5 ppm d'aluminium en solution, on a calculé après un dosage que les cristaux de KDP contenaient 1 mole d'aluminium pour  $10^4$  moles de KDP, en faisant l'hypothèse d'une répartition homogène. L'aluminium étant plus abondant en surface, le modèle semble donc cohérent.

On signalera pour terminer que la simulation a montré que  $c_I$  variait de manière infime au cours du temps : cela a été confirmé par l'expérience car des mesures de concentration d'aluminium dans les cristaux ont permis d'établir que la concentration d'aluminium en solution variait au maximum de 3 %.

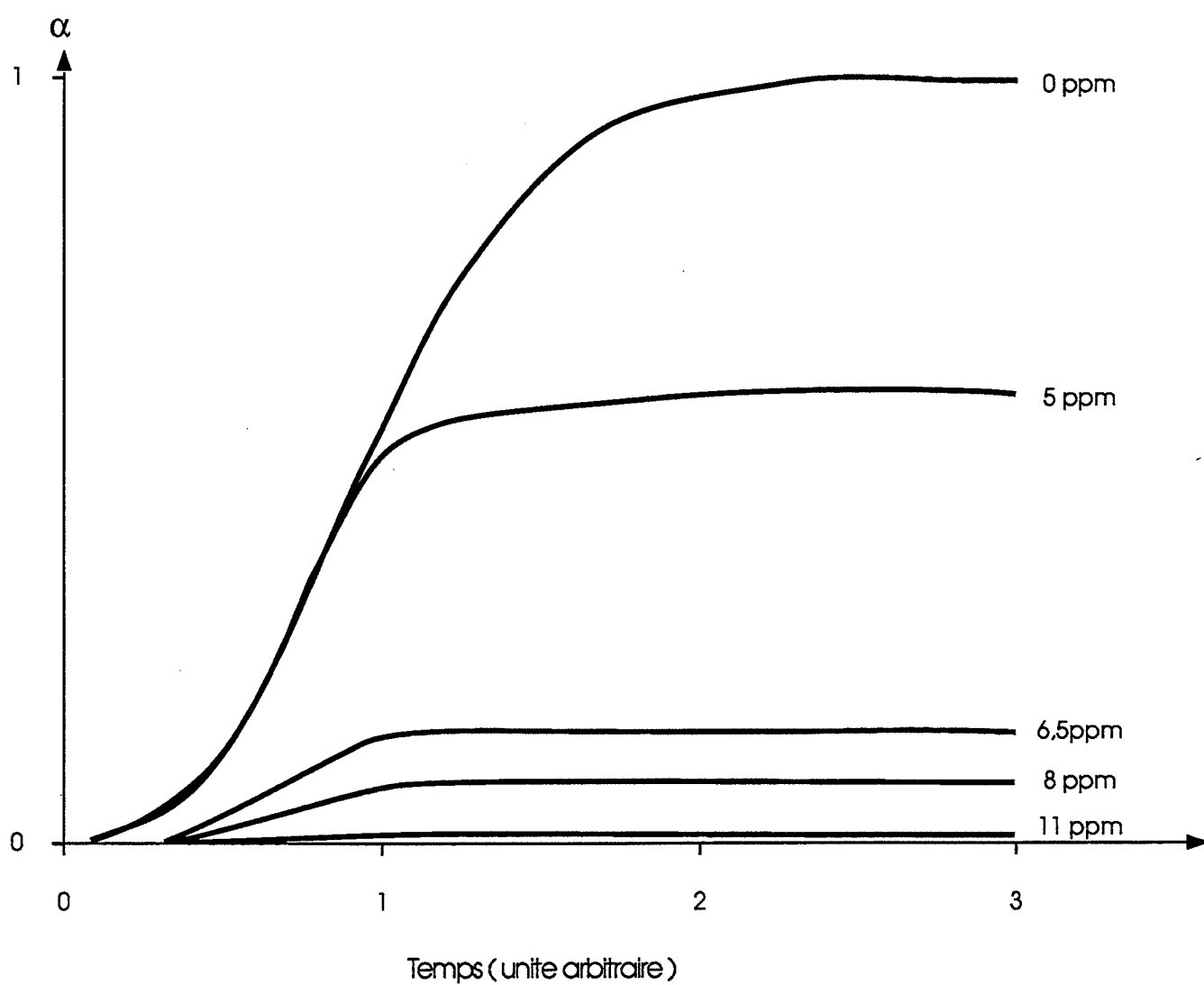


Figure 5.23 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur la variation par simulation numérique de l'avancement avec le temps ( $Si = 1,32$  ; milieu stagnant).



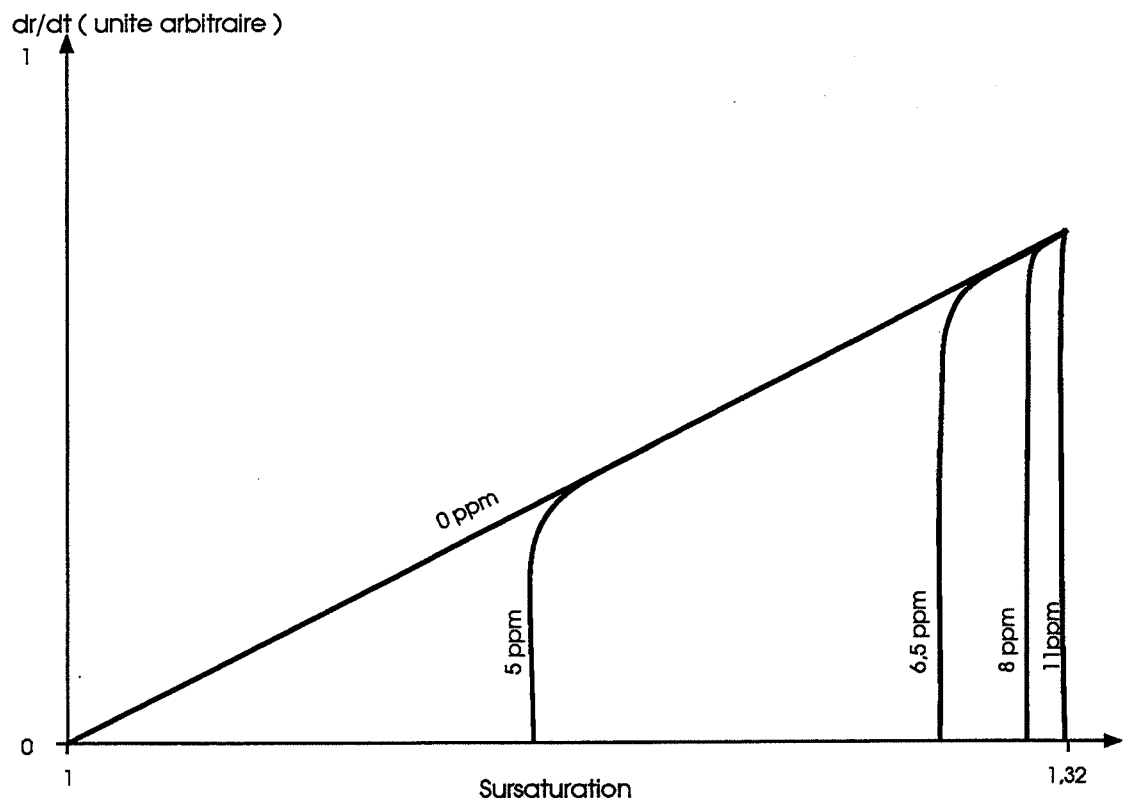


Figure 5.24 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur la variation par simulation numérique de la vitesse de croissance linéaire avec la sursaturation ( $Si = 1,32$  ; milieu stagnant).

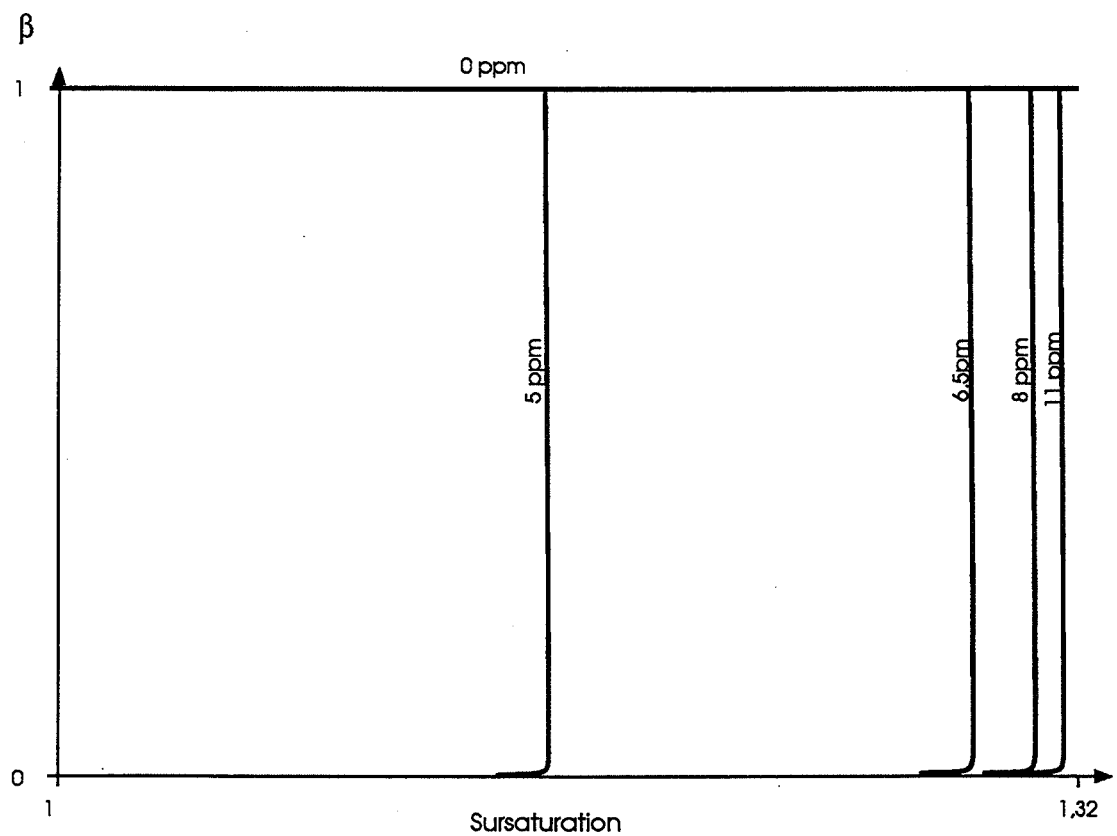
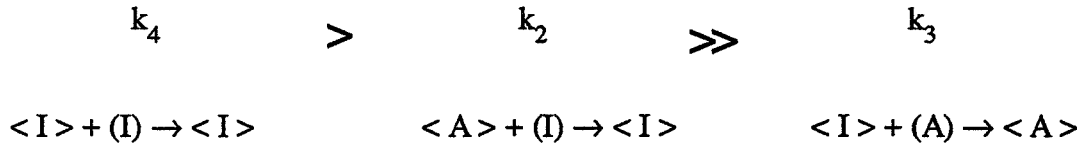


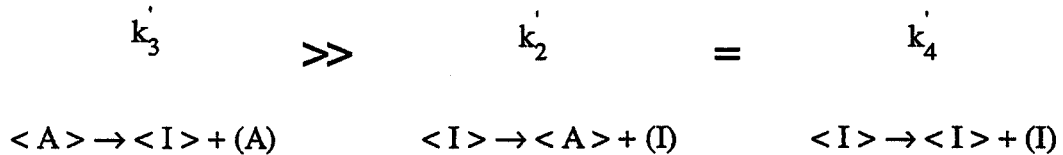
Figure 5.25 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur la variation par simulation numérique de  $\beta$  avec la sursaturation ( $Si = 1,32$  ; milieu stagnant).

#### 4.3.4.6.) Conclusion sur le modèle cinétique proposé

Le modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux. On peut essayer d'interpréter qualitativement les valeurs attribuées aux constantes cinétiques. Les réactions d'intégration au réseau mettant en jeu l'aluminium ont des constantes cinétiques qui se placent dans l'ordre suivant :



On en déduit qu'une unité de croissance en solution contenant de l'aluminium s'intègre beaucoup plus facilement au réseau sur un site d'intégration contenant de l'aluminium qu'une unité normale de KDP en solution. Donc à partir du moment où le nombre de sites  $<I>$  est important, cela deviendra très difficile pour une unité normale de KDP de s'intégrer au réseau d'autant plus que la sursaturation diminue. Les réactions inverses, de départ du réseau cristallin mettant en jeu l'aluminium ont des constantes cinétiques qui se placent dans l'ordre suivant :



A partir du moment où une unité de croissance contenant de l'aluminium est intégrée au réseau, elle a donc bien une plus faible probabilité de passer en solution que s'il s'agit d'une unité de croissance normale de KDP. Si on considère l'ensemble de ces six réactions, on s'aperçoit qu'il y a un véritable effet d'entraînement qui conduit finalement à l'occupation de tous les sites d'intégration par des unités de croissance contenant de l'aluminium. En rappelant les définitions de  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $k_4$  :

$$k_2 = \frac{K_2}{K_1}, \quad k_3 = \frac{K_3}{K_1}, \quad k_4 = \frac{K_4}{K_1} \quad (5.17)$$

et leurs valeurs ( $k_2 = 10^{-10}$ ,  $k_3 = 6.10^{-13}$ ,  $k_4 = 6.10^{-10}$ ), on voit que  $K_1$  est largement supérieure à  $K_2$ ,  $K_3$  et  $K_4$  : par conséquent, en cas de remplissage total par des sites  $<I>$ , la réaction de constante cinétique  $K_1$  qui contribue pour l'essentiel à la croissance ne peut se produire ; on assiste alors à un blocage cinétique.

Le modèle présenté, s'il reflète bien la réalité expérimentale, doit pourtant être examiné avec certaines précautions : l'interprétation qualitative donnée plus haut ne peut avoir l'ambition de refléter exactement la réalité de la croissance en présence d'impuretés. On peut seulement dire que la notion de compétition pour l'intégration au réseau entre les unités de croissance normales de KDP et les unités de croissance contenant de l'aluminium permet d'aboutir à un blocage de la croissance à partir de ce modèle. On remarquera que l'utilisation de ce modèle en absence d'impureté conduit à admettre une loi BCF d'ordre un ce qui peut apparaître contradictoire avec nos conclusions expérimentales qui suggèrent plutôt l'ordre deux.

Cette remarque ne remet néanmoins pas en cause les principaux résultats du modèle en présence d'aluminium. Avec quelques modifications, le modèle et la simulation sont adaptables à certains cas particuliers : croissance d'une population polydispersée de cristaux en présence d'impuretés, croissance dans un milieu à sursaturation constante contenant des impuretés.



## **CHAPITRE 6 :**

### **GERMINATION SECONDAIRE DU KDP : MECANISMES EN JEU ET INFLUENCE DE L'IMPURETE ALUMINIUM**

Ce chapitre débute par une description des cristaux d'ensemencement.

Le phénomène très particulier de "l'initial breeding" est d'abord mis en évidence par une série d'expériences en milieu stagnant.

L'intérêt et les limites de chacune des techniques utilisées pour suivre la cinétique de la germination secondaire sont alors soulignées.

Cela permet d'aborder l'étude de différents paramètres de la germination secondaire:

- type de cristaux d'ensemencement
- sursaturation
- nombre de cristaux d'ensemencement
- conditions hydrodynamiques
- présence de particules étrangères

Une analyse de ces résultats nous permet de préciser quels sont les mécanismes de germination secondaire qui s'appliquent.

La croissance particulière des petits cristaux est également évoquée.

Une partie importante est ensuite consacrée à la détermination expérimentale d'une vitesse de germination secondaire.

La fin du chapitre consiste à examiner l'influence de l'aluminium sur la germination secondaire et à proposer quelques idées d'interprétation.



## I. MISE EN EVIDENCE

### 1.1.) DESCRIPTION DES CRISTAUX D'ENSEMENCEMENT

Plusieurs types de cristaux d'ensemencement ont été utilisés dans nos expériences mais ils proviennent tous d'un même lot de produit KDP PROLABO Normapur. Un tamisage manuel nous a permis de définir trois classes de grains suivant les dimensions des mailles de tamis : supérieures à 800 microns, entre 150 et 280 microns et entre 50 et 80 microns. A partir du lot initial dont nous avons broyé une masse de dix grammes à l'aide d'un broyeur planétaire, nous obtenons une quatrième classe correspondant à une durée de broyage de trente minutes.

Nous avons procédé à une observation des cristaux des quatre classes en microscopie électronique à balayage. La figure 6.1 montre que les cristaux appartenant aux deux classes de tailles les plus élevées ont une morphologie parallélépipédique assez régulière. Pour la classe de cristaux déterminée par tamisage entre 50 et 80 microns, on remarque que la forme est plus irrégulière et beaucoup plus variable d'un cristal à l'autre. Enfin les cristaux broyés ont des contours souvent arrondis et leur forme est très variable. Dans la suite de l'exposé nous utiliserons les dénominations suivantes pour les classes granulométriques de cristaux d'ensemencement :

- [ $> 800$ ] : cristaux au-dessus de 800 microns de maille de tamis.
- [150-280] : cristaux de l'intervalle entre 150 et 280 microns de maille de tamis.
- [50-80] : cristaux de l'intervalle entre 50 et 80 microns de maille de tamis.
- [Broyé] : cristaux obtenus après trente minutes de broyage.

Nous avons parfois également utilisé des agrégats de cristaux de KDP.

Dans le tableau 6.1, nous avons représenté les dimensions moyennes réelles des cristaux. L'une de ces dimensions est toujours supérieure à la maille du tamis correspondant ce qui indique que les cristaux passent dans le sens de leur longueur à travers les mailles du tamis. Pour les cristaux de [Broyé], nous avons seulement déterminé un rayon moyen (moyenne géométrique) avec le granulomètre laser. Pour les autres classes, le rayon qui figure est calculé à partir du volume moyen réel des cristaux : il s'agit donc du rayon moyen d'un cristal dont le volume moyen réel est considéré comme étant celui d'une sphère. La surface et le nombre de cristaux par milligramme figurant dans le tableau 6.1 ont été obtenus à l'aide de ce rayon.

Le spectre de répartition granulométrique dans l'éthanol des cristaux de [Broyé] (Figure 6.2) montre que la tranche des plus fines particules est nettement la plus importante en pourcentage massique mais il subsiste néanmoins des particules de diamètre égal à environ 50 microns. Pour les cristaux de [50-80], les rayons se répartissent essentiellement entre 44 et 94 microns, ce qui constitue une assez large dispersion. Les cristaux de [150-280] et de [ $> 800$ ] observés au microscope (Figure 6.1) montrent une dispersion en taille un peu plus faible.



[>800 ]



[150-280]



[50-80]



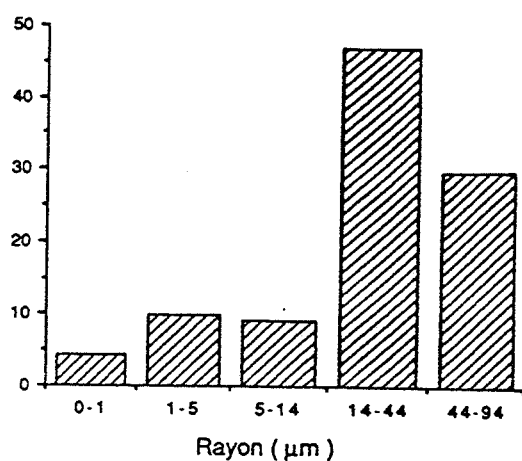
[Broyé]

Figure 6.1 : Photographies au MEB des quatre classes de cristaux d'ensemencement utilisés

Type de cristaux d'ensemencement	Dimensions moyennes ( $\mu\text{m}$ )	Rayon équivalent ( $\mu\text{m}$ )	Nombre de cristaux par mg	Aire par mg ou par cristal pour $[> 800]$ ( $\text{m}^2$ )
[Broyé]	-----	3,8	$1,87 \times 10^7$	$3,39 \times 10^{-3}$
[50-80]	150 x 65 x 65	53	688	$2,43 \times 10^{-5}$
[150-280]	650 x 225 x 225	199	13	$6,47 \times 10^{-6}$
[> 800]	2400 x 900 x 900	774	-----	$7,52 \times 10^{-6}$

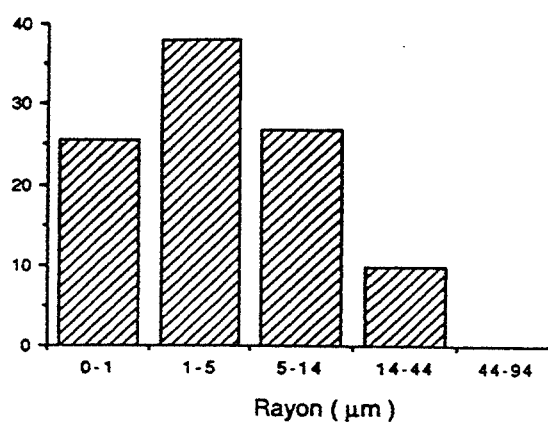
Tableau 6.1 : Caractéristiques des quatre classes de cristaux d'ensemencement utilisés

Pourcentage massique (%)



[50-80]

Pourcentage massique (%)



[Broyé]

Figure 6.2 : Spectres granulométriques dans l'éthanol de deux types d'ensemencement



## 1.2.) CREATION DE CRISTAUX SECONDAIRES PAR SIMPLE MISE EN SUSPENSION DES CRISTAUX D'ENSEMENCEMENT

L'étude bibliographique nous a montré qu'une des causes de la germination secondaire était le détachement de la poussière cristalline de la surface des cristaux d'ensemencement. Nous avons voulu vérifier la réalité de ce facteur. Pour cela, afin de supprimer les autres principales causes de la germination secondaire (chocs, agitation), nous avons procédé à des expériences en milieu stagnant en utilisant une sursaturation initiale de 1,30.

Quatre courbes sont représentées sur la figure 6.3 : dans deux cas nous avons démarré l'expérience sans ensemencement (courbes (b) et (d)) mais pour l'un de ceux-ci nous avons ajouté deux agrégats cristallins de KDP (de volume environ  $0,2 \text{ cm}^3$ ) après 90 minutes (courbe (b)). Dans les deux autres cas nous avons ajouté dès le début soit deux agrégats cristallins (courbe (a)) soit cinq cristaux de  $[> 800]$  (courbe (c)).

En observant les courbes, on comprend l'influence de l'ensemencement au début de l'expérience. L'avancement de la précipitation augmente beaucoup plus rapidement si un ensemencement est utilisé. Cela est d'autant plus net quand l'ensemencement est ajouté en cours d'expérience : la rupture de pente est alors particulièrement brutale (courbe (b)). L'ensemencement lui-même a une influence qui varie suivant sa nature : les deux agrégats cristallins ont un rôle plus important que les cinq cristaux de  $[> 800]$ .

Les cristaux ont été recueillis dans chaque cas ; les nombres de cristaux obtenus expliquent parfaitement les courbes. Il n'y a que 10 cristaux pour l'expérience réalisée sans ensemencement. Ce nombre grimpe à 50 avec l'utilisation des cinq cristaux de  $[> 800]$  et il atteint environ 500 si les agrégats cristallins sont employés initialement ou en cours d'expérience. La pente initiale très forte dans ces cas reflète le nombre élevé de cristaux présents et disponibles pour la croissance ce qui entraîne une augmentation rapide de l'avancement. La deuxième partie des courbes n'a pas d'intérêt particulier pour nous car d'autres phénomènes entrent en jeu (croissance polycristalline notamment).

Dans l'expérience réalisée sans ensemencement, les cristaux proviennent de la germination primaire; en présence d'ensemencement, un nombre considérable de cristaux provient de la germination secondaire. Le rôle de l'ensemencement est de mettre en suspension des petits cristallites de sa surface lors d'une simple immersion. La différence obtenue suivant le types d'ensemencement renforce cette idée ; l'aire des agrégats cristallins est environ six à huit fois plus grande que celle des 5 cristaux de  $[> 800]$ . Cela peut donc être une explication de cette différence. L'état de surface intervient également ; pour s'en convaincre, il suffit de regarder la photographie au microscope électronique à balayage d'une partie de la surface d'un cristal de  $[> 800]$  (Figure 6.4). On comprend aisément que pendant l'immersion d'un tel cristal un grand nombre de cristallites aient la possibilité de se détacher de la surface.

On a vérifié en utilisant la même méthode qu'au chapitre 4 (mesures de dimensions de cristaux et comparaison avec la loi de croissance théorique) que ces cristaux secondaires suivaient la même loi de croissance que les cristaux issus de la germination primaire.

Enfin pour terminer, on doit dire que ce type d'expérience va à l'encontre de l'opinion couramment admise qu'il n'y a de germination secondaire qu'en solution agitée.

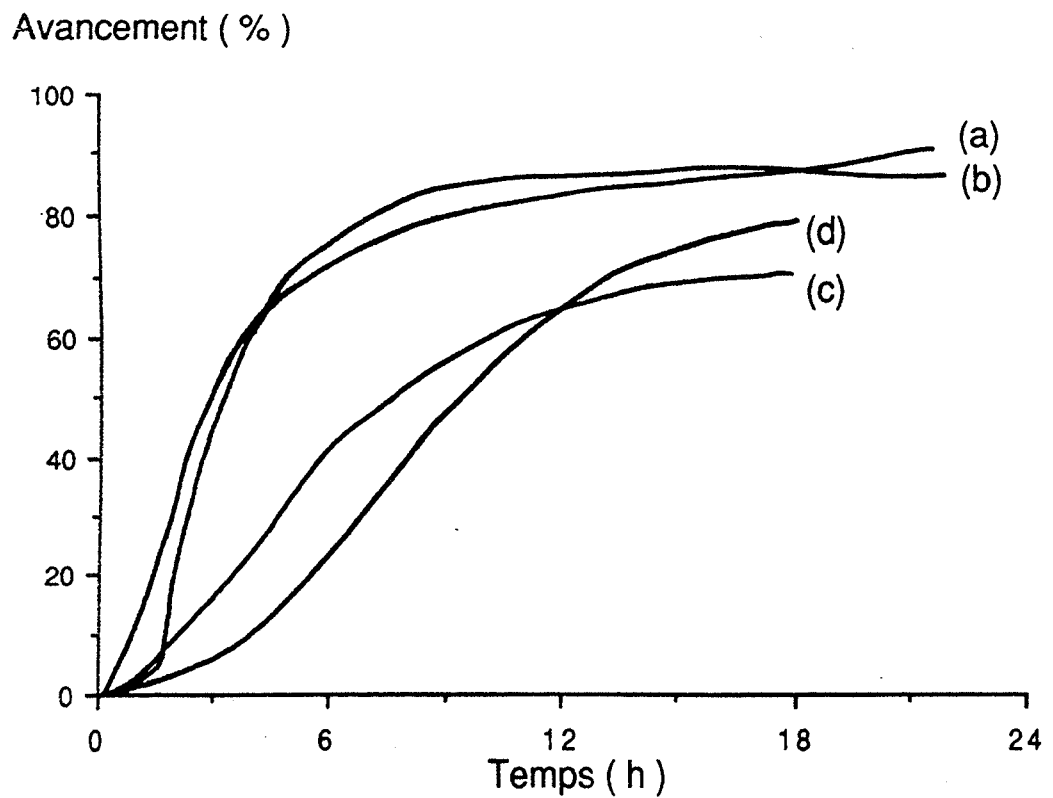


Figure 6.3 : Mise en évidence de "l'initial breeding" ( $Si = 1,30$  ; milieu stagnant).

(a) : 2 agrégats cristallins dès le début  
(c) : 5 cristaux de  $[>800]$  dès le début

(b) : 2 agrégats cristallins après 90 minutes  
(d) : pas d'ensemencement

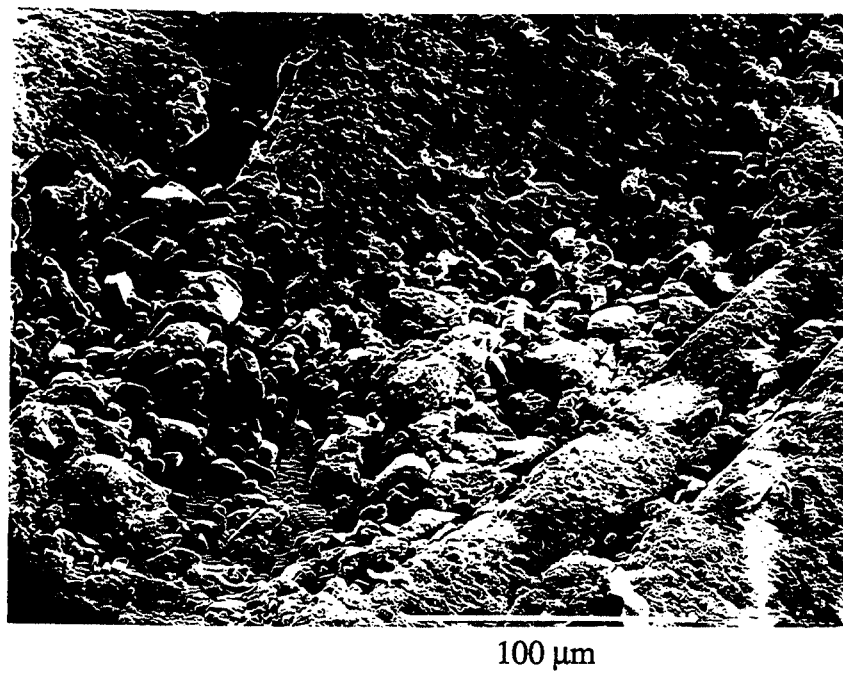


Figure 6.4 : Vue au MEB de cristallites de la surface d'un cristal de  $[>800]$ .

### 1.3.) SUIVI D'UNE CINETIQUE DE PRECIPITATION EN MILIEU AGITE PAR CONDUCTIMETRIE ET TURBIDIMETRIE

La conductimétrie et la turbidimétrie ont été simultanément utilisées dans l'exemple qui va suivre ; l'expérience est réalisée avec une vitesse d'agitation de  $500 \text{ t.min}^{-1}$  et une sursaturation initiale égale à 1,215. L'ensemencement est constitué par 10 cristaux de  $[> 800]$ . Ces cristaux tournent au sein de la solution seuls pendant quelques minutes puis de petits cristaux apparaissent également de plus en plus nombreux. La solution perd sa limpidité et après environ deux heures elle devient même lactescente. En fin d'expérience, on récupère les cristaux les plus gros de la suspension pour les observer au microscope électronique à balayage.

Les figures 6.5 et 6.6 montrent respectivement les évolutions de la sursaturation de la solution (obtenue à partir du signal de conductivité) et du signal de turbidité au cours de l'expérience. On remarque la forme sigmoïdale de la courbe de sursaturation ; la sursaturation se stabilise en fin d'expérience sur une sorte de palier assez éloigné de l'équilibre thermodynamique. La courbe de turbidité a été lissée ; elle montre une décroissance rapide au début avant de s'infléchir.

Ce type d'expérience est particulièrement difficile à interpréter car trois processus peuvent théoriquement intervenir à la fois : la germination primaire, la croissance et la germination secondaire. La germination primaire est à écarter quand la sursaturation devient plus faible que 1,20 car l'expérience a montré qu'aucune germination n'avait lieu après un jour à cette sursaturation pour les mêmes conditions hydrodynamiques et en absence d'ensemencement. De même, il faut attendre 20 minutes pour apercevoir les premiers cristaux si la sursaturation est égale à 1,215 (voir Chap. 3). On peut donc déduire de ces deux remarques que dans l'expérience présentée, la germination primaire a un rôle assez faible car la sursaturation décroît trop vite. La croissance s'applique aux cristaux d'ensemencement et aux cristaux créés par les germinations primaire et secondaire.

Les premiers cristaux secondaires apparaissent dès le début et leur nombre de plus en plus important permet une forte diminution du signal de turbidité. On rappelle ici que le signal de turbidité est pratiquement uniquement influencé par les particules de rayon inférieur à 10 microns (voir Chap. 2). C'est donc un excellent révélateur de l'apparition et de l'importance de la germination secondaire. On peut ajouter que cette diminution nous donne une indication qualitative sur les germes secondaires : la plus grosse partie d'entre eux est de taille inférieure à 10 microns.

Sur la figure 6.19, on aperçoit les cristaux recueillis en fin d'expérience sur le papier filtre. On reconnaît un cristal d'ensemencement et un ensemble de cristaux beaucoup plus petits. Il n'est pas possible de recueillir pour l'observation des cristaux dont la plus petite dimension n'excède pas au moins 10 microns. Cet ensemble de cristaux comprend soit des cristaux issus de la germination primaire, soit des cristaux issus de la germination secondaire : en tous cas, ils sont probablement apparus au début ce qui a pu leur permettre d'atteindre une taille suffisamment importante par croissance.

### Sursaturation

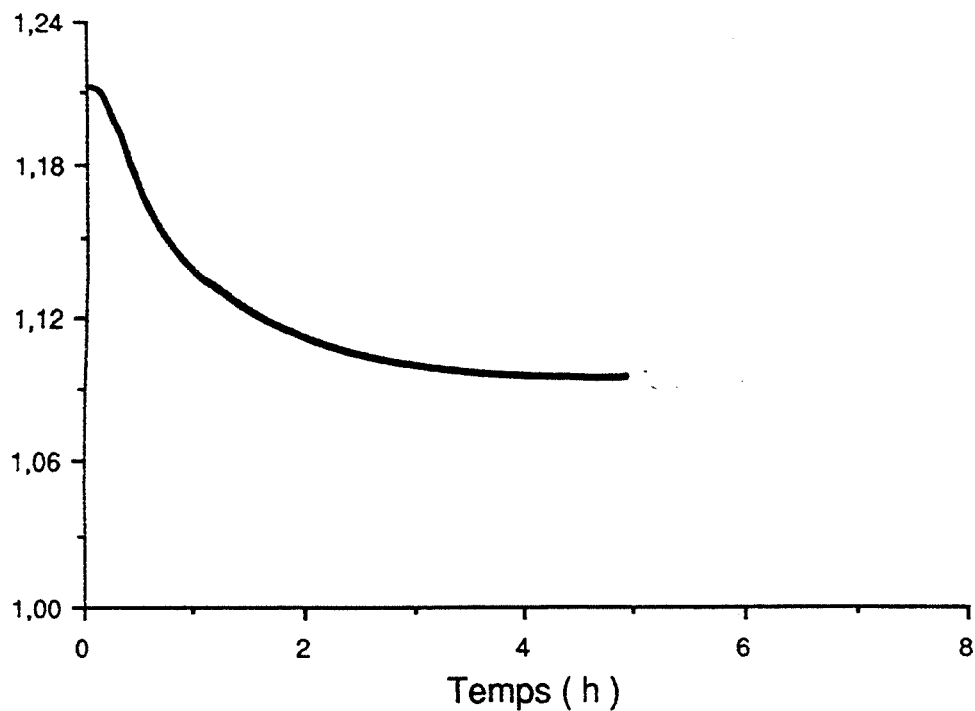


Figure 6.5 : Exemple d'évolution de la sursaturation en fonction du temps ( $Si = 1,215$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$  ; ensemencement : 10 cristaux de  $[>800]$ ).

### Signal de turbidité ( V )

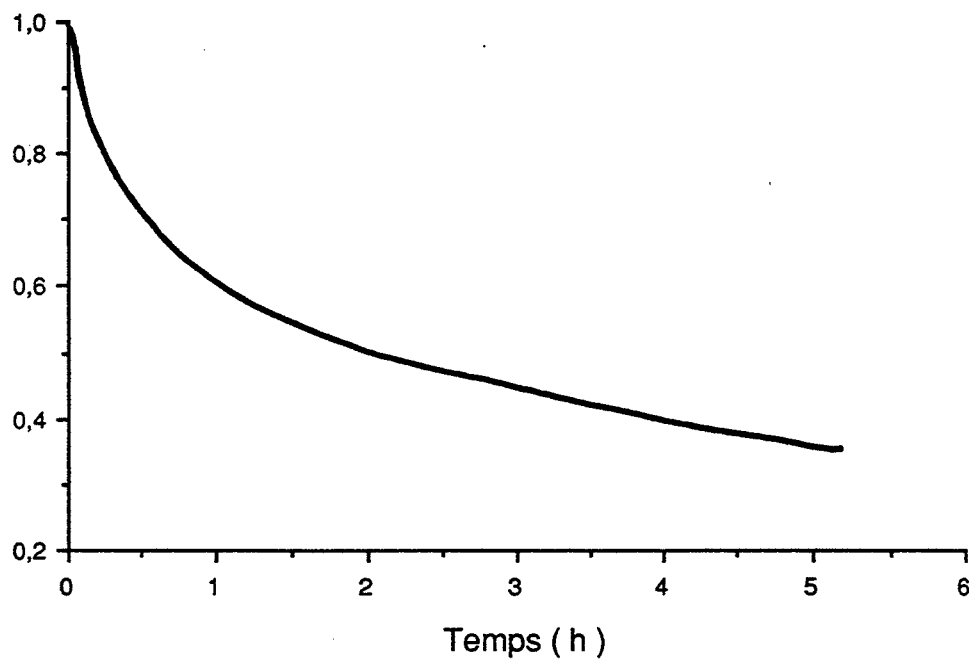


Figure 6.6 : Exemple d'évolution du signal de turbidité en fonction du temps ( $Si = 1,215$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$  ; ensemencement : 10 cristaux de  $[>800]$ ).

#### **1.4.) SUIVI D'UNE CINETIQUE DE PRECIPITATION EN MILIEU AGITE PAR GRANULOMETRIE LASER**

Dans l'exemple suivant nous utilisons une sursaturation initiale de 1,20 et l'ensemencement est constitué de 2 cristaux de [ $> 800$ ]. La figure 6.7 représente l'évolution en fonction du temps du pourcentage massique de quelques tranches granulométriques. Les deux premiers points de chaque tranche doivent être considérés avec circonspection. En effet le coefficient d'erreur donné par l'appareil indique que ces résultats sont entachés d'une imprécision importante : il ne faut donc pas attribuer une signification physique particulière au pourcentage important de la tranche de taille la plus élevée. Le nombre trop faible de particules en solution au début de l'expérience conduit probablement à ces imprécisions.

Le fait observé le plus remarquable est la forte augmentation du nombre des petites particules après 250 minutes. Corrélativement les tranches de diamètres supérieurs à 10 microns diminuent en pourcentage massique tout au long de l'expérience. Ces particules ne proviennent pas de la germination primaire car l'expérience a montré qu'en absence d'ensemencement il n'y avait aucune germination dans les mêmes conditions. On peut penser que des cristaux secondaires apparaissent en début d'expérience avec des tailles diverses car aucune des tranches granulométriques n'est vide. Après 250 minutes, on assiste à la germination secondaire de cristaux submicroniques.

Durant toute l'expérience, tous les cristaux sont soumis à une croissance et peuvent ainsi passer d'une tranche à l'autre : il est donc impossible d'analyser quantitativement les résultats à l'aide du seul spectre granulométrique pour déterminer une vitesse de germination secondaire. On obtient uniquement une information qualitative. Une étude plus complète sera entreprise dans la suite de l'exposé (voir 3.1). On doit signaler que les cristaux d'ensemencement de type [ $> 800$ ] n'ont pas d'influence sur le spectre granulométrique car ils restent dans la partie inférieure de la cellule du granulomètre et ne sont donc pas pris en compte par le faisceau laser.

#### **1.5.) CONCLUSIONS SUR L'UTILISATION DES METHODES DE SUIVI EN CONTINU**

Une première remarque importante est que ces méthodes sont utilisées dans des conditions qui ne sont pas identiques au moins d'un point de vue hydrodynamique. Conductimétrie et turbidimétrie d'une part, granulométrie laser d'autre part nécessitent l'emploi de réacteurs de formes différentes ; on ne peut pas non plus employer le même type d'agitation. Pour cet ensemble de raisons, il n'est pas possible de comparer quantitativement les résultats dans les deux cas même pour des conditions de sursaturation initiale et d'ensemencement semblables. On pourra uniquement exploiter les résultats de chacune des méthodes séparément et tirer de leur complémentarité des informations sur la germination secondaire. D'ailleurs les trois méthodes donnent des indications de nature variée qui rendent souvent l'utilisation de l'une d'entre elles beaucoup plus souhaitable.

- la conductimétrie apporte des renseignements sur la phase liquide : malheureusement, ce sont des données trop globales qui ne permettent pas d'isoler le phénomène de germination secondaire. De plus, on verra que pour de faibles sursaturations initiales, ce n'est pas une méthode assez sensible.

- la turbidimétrie rend compte de l'apparition de petites particules. Le signal est néanmoins difficile à traiter ; une étude est actuellement en cours au laboratoire [151] pour parvenir à remonter à la distribution granulométrique à l'aide de mesures effectuées avec plusieurs longueurs d'onde. Pour nous, cela reste une méthode qualitative pour caractériser la germination secondaire de cristaux de rayons inférieurs à 10 microns. Afin de distinguer les cristaux primaires et secondaires, on la réservera plutôt aux cas où la sursaturation initiale est trop faible pour qu'intervienne la germination primaire.

- la granulométrie laser ne fournit que des pourcentages massiques par tranche. C'est donc plus une indication de la tendance de certaines tranches à évoluer qu'on recherchera car on ne dispose pas simultanément de la valeur de la concentration en solution : on ne pourra pas ainsi remonter au nombre de cristaux par tranche. Cette technique sera également réservée au cas où la germination primaire n'a pas lieu.

Pourcentage massique ( % )

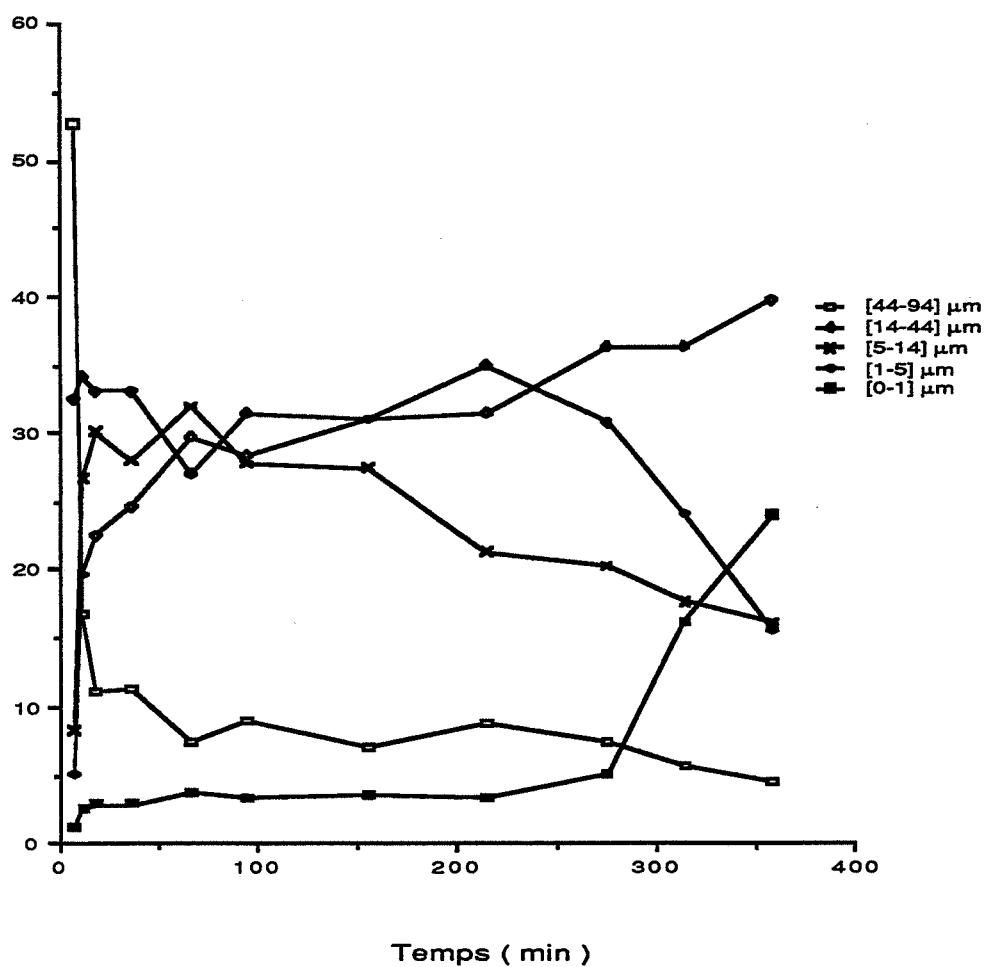


Figure 6.7 : Evolution des tranches granulométriques en fonction du temps avec un ensemencement de 2 cristaux de  $[>800]$  et une sursaturation initiale de 1,20 (milieu agité).

### 1.6.) REMARQUES CONCERNANT LE SIGNAL DE TURBIDITE

Le signal de turbidité de la figure 6.6 a été traité par un lissage. La même méthode sera employée dans la suite de l'exposé. On peut néanmoins s'attarder un peu sur ce signal. Sur la figure 6.8 a été représenté le signal obtenu dans le cas d'une sursaturation initiale de 1,215 avec 7 cristaux d'ensemencement de  $[> 800]$ . L'agitation est réglée à  $500 \text{ t.min}^{-1}$ . La courbe moyenne décrit une sigmoïde. Si on s'intéresse à l'amplitude des oscillations, on s'aperçoit qu'elle augmente régulièrement au cours de l'expérience.

GOHAR [18] attribue ce phénomène au grossissement des cristaux durant l'expérience. On peut remarquer que l'augmentation de l'amplitude apparaît étroitement liée à la diminution du signal : elle est d'autant plus forte que la pente du signal est importante. On va donc vérifier par une expérience complémentaire si cette augmentation de l'amplitude des oscillations ne serait pas plutôt liée au nombre de cristaux en solution.

Pour cela, on utilise de la silice broyée (dimensions de 40 à 80 microns) qu'on met en suspension dans de l'eau. Quand la quantité de silice en suspension augmente, on constate sur la figure 6.9 que l'amplitude des oscillations augmente également. Il faut donc admettre que ce phénomène est causé par l'augmentation du nombre de particules en solution et non pas par leur croissance. On peut rapprocher ce phénomène de l'observation de fluctuations passagères du signal lors de la traversée du faisceau par un cristal pendant les expériences de germination primaire. L'explication physique de ce phénomène n'a pas été entreprise car elle sort du cadre de cette étude.

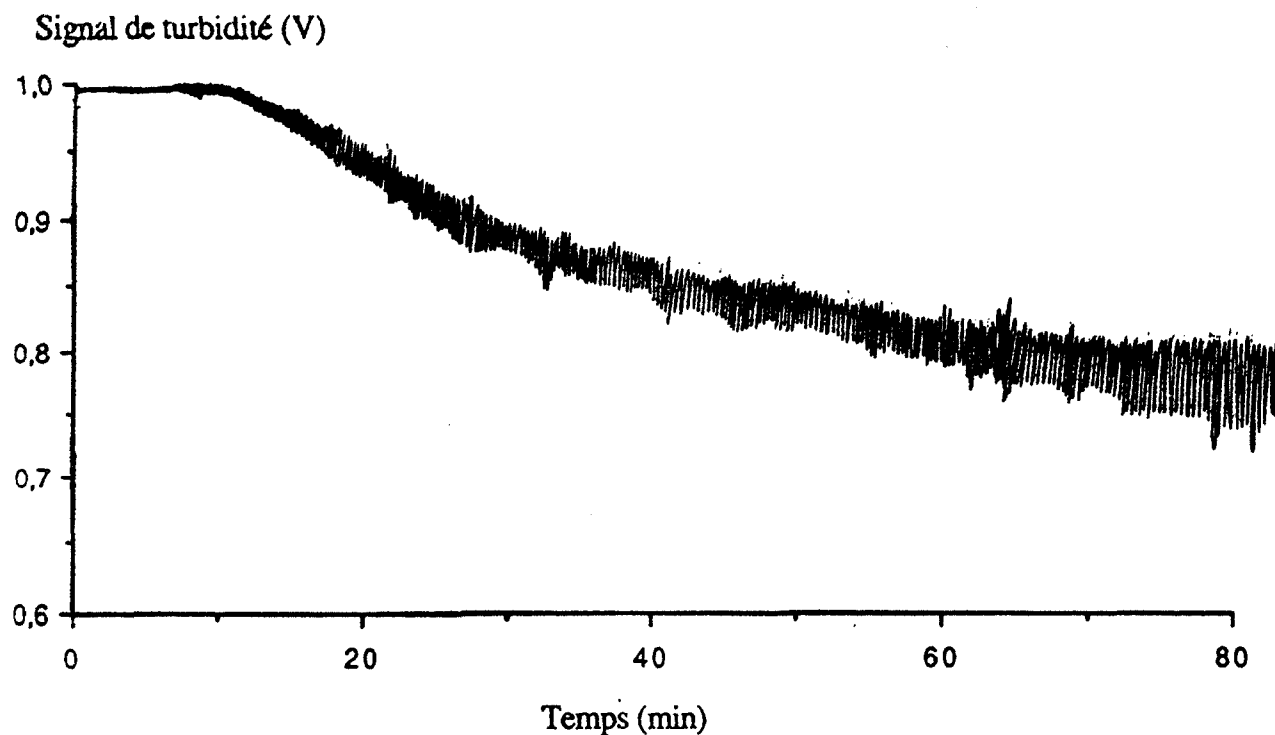


Figure 6.8 : Evolution du signal de turbidité non lissé en fonction du temps avec un ensemencement de 7 cristaux de  $[>800]$  ( $Si = 1,215$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

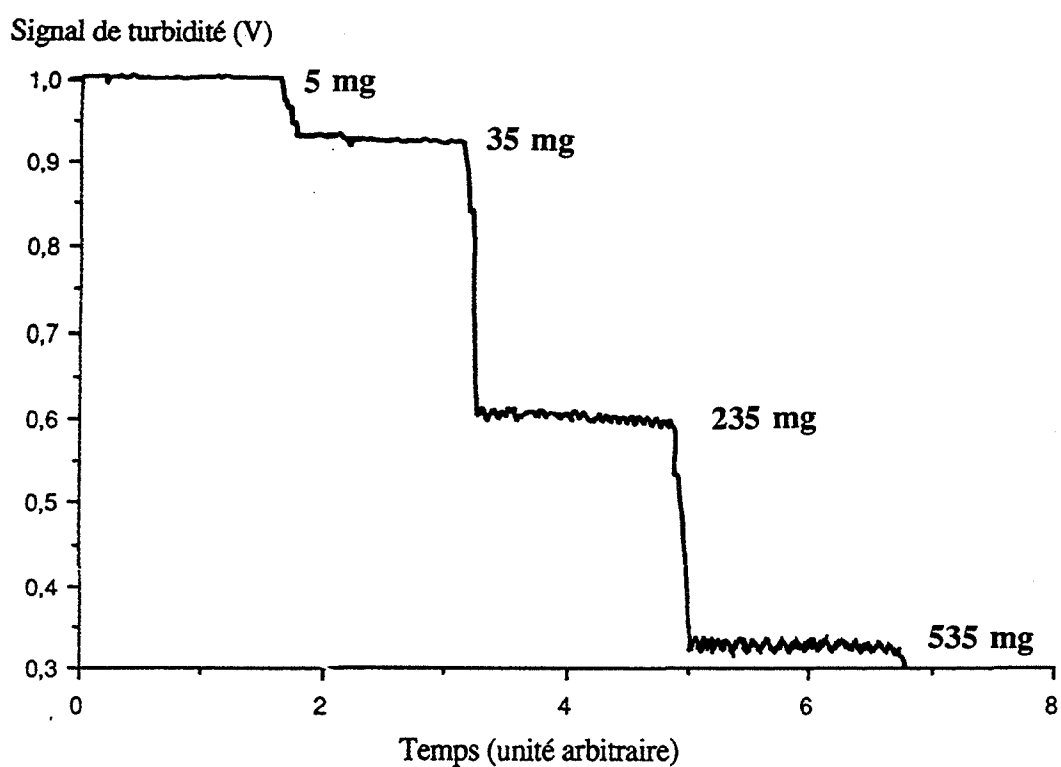


Figure 6.9 : Influence de la quantité de silice en suspension sur l'amplitude des oscillations du signal de turbidité ( $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).



## II. INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES DE LA GERMINATION SECONDAIRE

### 2.1.) INFLUENCE DU TYPE DES CRISTAUX D'ENSEMENCEMENT

Cette influence a été étudiée au moyen des trois techniques expérimentales de suivi en continu.

#### 2.1.1.) Conductimétrie

Les figures 6.10 et 6.11 représentent l'évolution de l'avancement (mesuré par conductivité) en fonction du temps dans des expériences réalisées sans ensemencement et avec deux ensemencements de types différents. On utilise deux sursaturations initiales : 1,215 et 1,24. Les conditions hydrodynamiques sont identiques dans chaque cas. Les valeurs finales des avancements sont proches les unes des autres pour une sursaturation initiale donnée.

Les phénomènes de germinations primaire et secondaire, de croissance coexistent dans tous les cas au moins dans la partie initiale ; la germination primaire n'est en effet plus possible quand la sursaturation devient inférieure à 1,20. Les courbes ont toutes la même allure sauf celle qui est obtenue dans l'expérience sans ensemencement avec une sursaturation initiale de 1,215. Pour cette expérience, l'avancement progresse plus lentement au départ car les cristaux primaires doivent atteindre une certaine taille pour contribuer de manière notable à la diminution de la sursaturation par leur croissance. Si la sursaturation initiale est égale à 1,24, le nombre de cristaux primaires est plus élevé : l'augmentation de l'avancement est alors plus rapide.

Pour les deux sursaturations initiales utilisées, on a pu faire les observations visuelles suivantes :

- avec un ensemencement constitué de cristaux [ $> 800$ ], de petites particules apparaissent en suspension en moins de 10 minutes.
- avec un ensemencement constitué de cristaux de [150-280], on assiste à une croissance de ces cristaux puis après 30 minutes ( $Si = 1,24$ ) ou 90 minutes ( $Si = 1,215$ ) de petites particules sont observées en suspension.
- sans ensemencement, après la germination primaire, on remarque qu'il y a d'abord une croissance des cristaux primaires avant que de nouvelles petites particules soient visibles en suspension après environ 90 minutes (la germination primaire n'est alors plus possible).

#### 2.1.2.) Turbidimétrie

La turbidité, comme on l'a vu au paragraphe 1.3, ne fournit pas d'informations très intéressantes dans cette gamme de sursaturation où germinations primaire et secondaire coexistent au moins dans la partie initiale des expériences. Quand la sursaturation initiale devient inférieure à 1,20, il n'y a plus de germination primaire ; les cinétiques de précipitation suivies par turbidimétrie deviennent alors très utiles d'autant plus que l'avancement final indiqué à partir de la conductimétrie ne dépasse pas quelques pourcents si on emploie la même masse de cristaux d'ensemencement de [Broyé] ou de [50-80].

Les figures 6.12 et 6.13 montrent l'évolution du signal de turbidité en fonction du temps pour deux sursaturations initiales. Différents types d'ensemencement sont utilisés. On observe évidemment que sans ensemencement le signal de turbidité ne varie pas puisqu'aucun cristal n'est en suspension. Quand la sursaturation initiale diminue, on remarque une inversion de la position relative des courbes obtenues à partir des ensemencements de cristaux [50-80] et [Broyé] : dans ces deux exemples, on peut considérer comme constante la sursaturation tout au long de l'expérience.

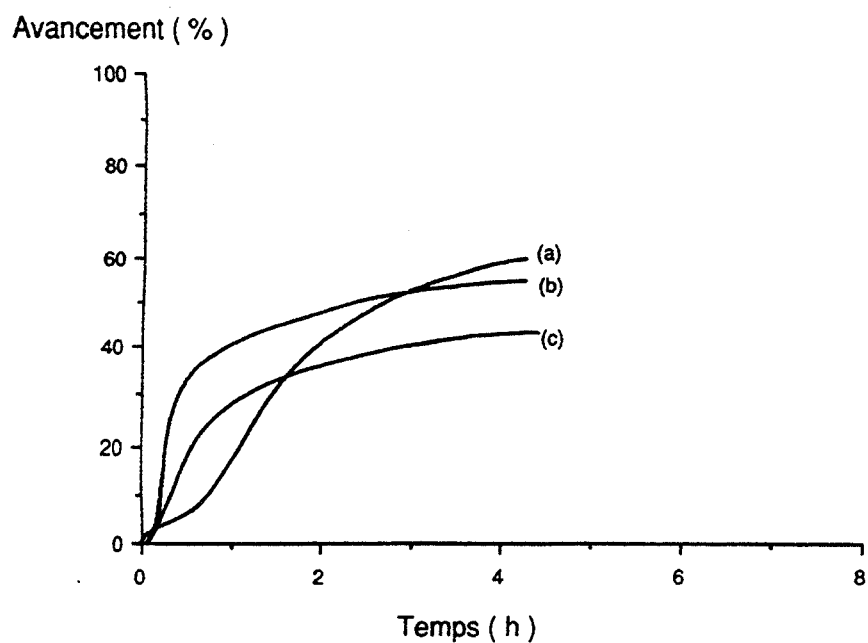


Figure 6.10 : Evolution de l'avancement en fonction du temps pour différentes conditions d'ensemencement ( $Si = 1,215$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

(a) : pas d'ensemencement ; (b) : 10 cristaux de [>800] ; (c) : 5 mg de [150-280]

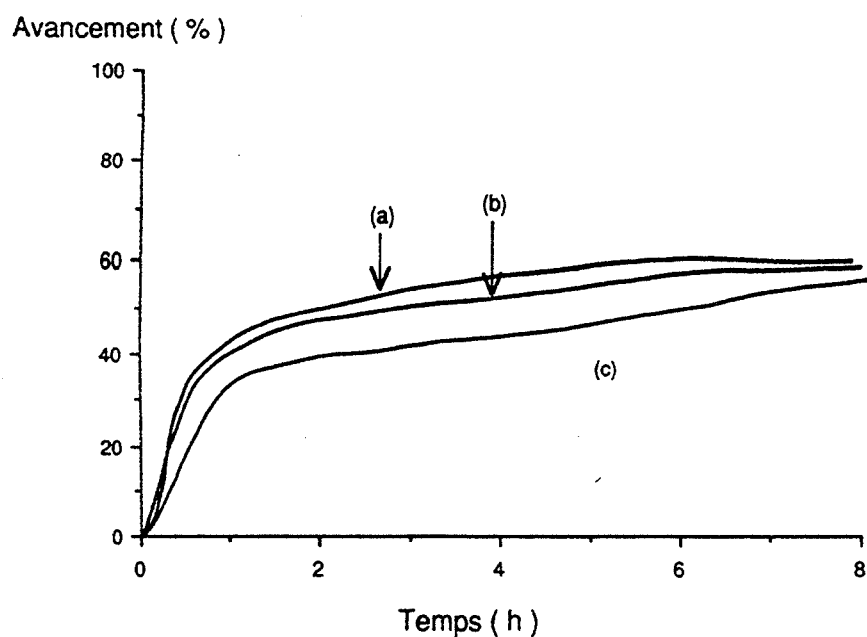


Figure 6.11 : Evolution de l'avancement en fonction du temps pour différentes conditions d'ensemencement ( $Si = 1,24$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

(a) : pas d'ensemencement ; (b) : 10 cristaux de [>800] ; (c) : 5 mg de [150-280]

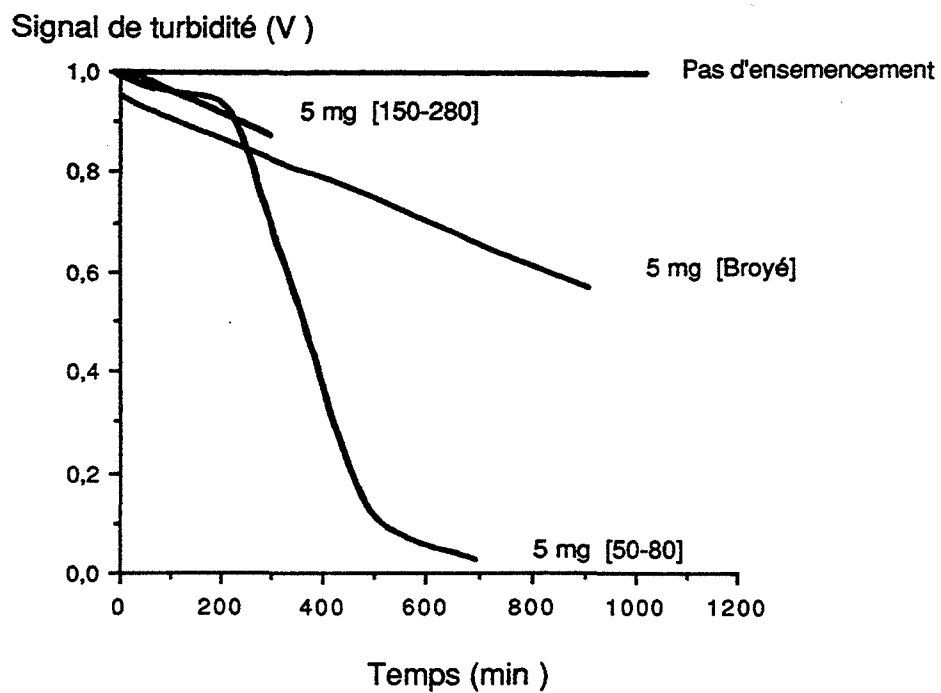


Figure 6.12 : Evolution du signal de turbidité en fonction du temps pour différentes conditions d'ensemencement ( $Si = 1,20$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

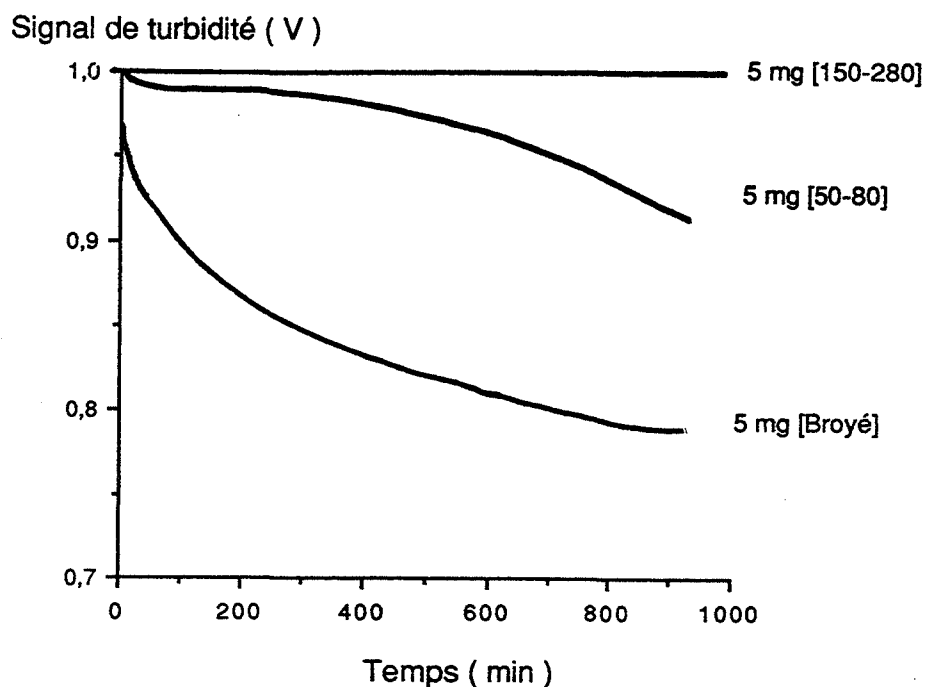


Figure 6.13 : Evolution du signal de turbidité en fonction du temps pour différentes conditions d'ensemencement ( $Si = 1,15$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

La présence de cristaux d'ensemencement de [Broyé] explique que la valeur initiale du signal de turbidité soit alors différente de 1 volt.

Dans le cas d'un ensemencement avec des cristaux [50-80] la diminution du signal semble devoir être attribuée à la germination secondaire de nouveaux cristaux plus qu'à la croissance des cristaux d'ensemencement. En effet dans ce cas, la turbidité n'est pas assez sensible aux cristaux de cette taille en suspension.

Par contre pour des cristaux d'ensemencement de [Broyé], la croissance de ces cristaux entraîne certes des rayons plus importants mais également une augmentation de la masse en suspension. Ces deux effets se contrebalancent, on ne peut donc dire si la croissance de ces cristaux peut expliquer à elle seule la diminution du signal de turbidité. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour déterminer si à partir de tels cristaux d'ensemencement la germination secondaire est possible.

Pour des cristaux d'ensemencement de [150-280], la germination secondaire apparaît seulement pour la plus forte des sursaturations initiales : elle est néanmoins inférieure à celle obtenue pour la même masse avec des cristaux d'ensemencement de [50-80]. Elle est même inexistante (au moins non détectable) pour une sursaturation initiale de 1,15.

### 2.1.3.) Granulométrie laser

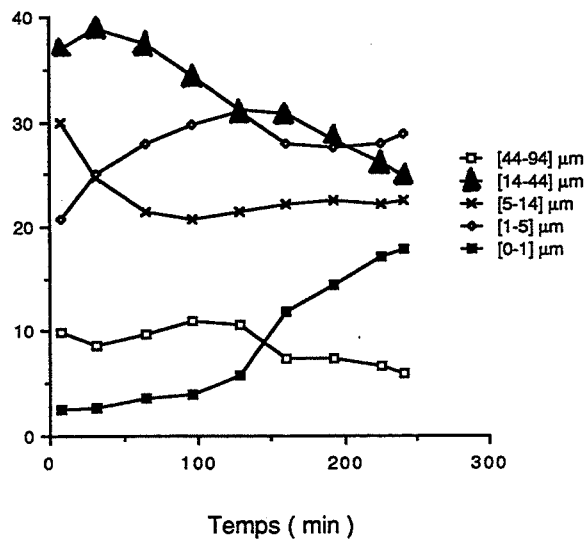
La figure 6.14 représente l'évolution de certaines tranches granulométriques mesurées par granulométrie laser en fonction du temps pour différents types d'ensemencement. La sursaturation initiale est égale à 1,18 et il a été vérifié par des mesures ponctuelles de conductimétrie qu'elle pouvait être considérée comme constante au cours des expériences.

Si l'ensemencement est constitué de cristaux de [150-280], une question subsiste tout au long de l'expérience : de quelle manière les cristaux d'ensemencement sont pris en compte par le granulomètre laser ? Leur taille est normalement trop importante pour être mesurée par l'appareil : néanmoins ils influencent certainement les résultats. A cause de leur croissance, ils auront un rôle de plus en plus faible au cours du temps sur les valeurs des pourcentages de tranche car ils auront tendance à sédimenter du fait de leur masse et ainsi l'appareil effectuera une détermination sur un ensemble de cristaux dont ils seront exclus. On se contentera dans cette expérience de relever la confirmation de la germination secondaire avec des cristaux d'ensemencement de [150-280] car le pourcentage de la tranche des rayons les plus petits augmente au cours du temps.

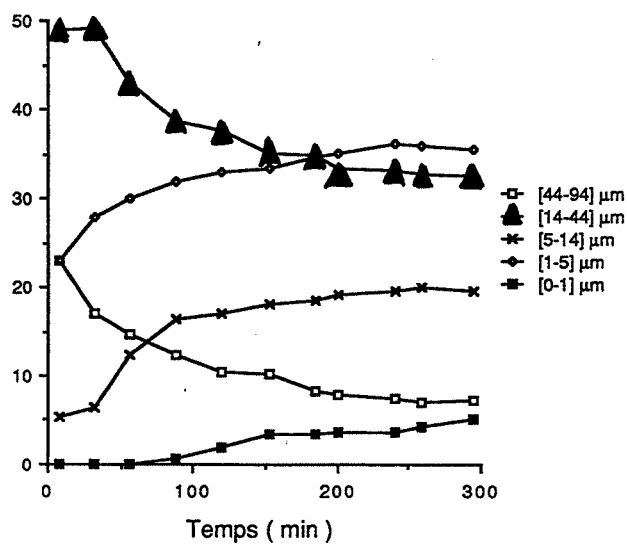
Avec un ensemencement constitué de cristaux de [50-80], on observe l'augmentation des pourcentages des trois tranches correspondant à des rayons inférieurs à 15 microns et corrélativement la diminution des autres pourcentages correspondant à des rayons supérieurs. La légère augmentation du pourcentage de la tranche de rayons submicroniques semble là aussi prouver l'existence de la germination secondaire avec de tels cristaux d'ensemencement. Une analyse plus précise des résultats est difficile car les cristaux de l'ensemencement ont probablement une croissance qui leur permet en cours d'expérience de dépasser une valeur de rayon égale à 94 microns : une difficulté semblable à celle rencontrée avec les cristaux de [150-280] se pose alors.

En employant des cristaux de [Broyé] comme ensemencement, on observe également une augmentation du pourcentage de la tranche de rayons submicroniques. On peut s'étonner des pourcentages assez faibles en début d'expérience des tranches de rayons inférieurs à 10 microns quand on les compare à ceux obtenus dans l'éthanol (Figure 6.2). Plusieurs explications sont possibles : l'agglomération des petites particules est généralement moins forte dans l'éthanol qu'en milieu aqueux [151] ; de plus, le mûrissement d'OSTWALD intervient certainement : selon cette théorie, les petites particules qui ont un rayon inférieur au rayon d'équilibre donné par la loi de GIBBS-KELVIN, se dissolvent ce qui contribue à augmenter la sursaturation de la solution et à ainsi accélérer la croissance des plus grosses particules. L'agglomération et le mûrissement sont des processus presque instantanés ce qui permet dans les deux cas d'expliquer la relative faible proportion de cristaux de rayons inférieurs à 10 microns en début d'expérience.

Pourcentage massique (%)



Pourcentage massique (%)



Pourcentage massique (%)

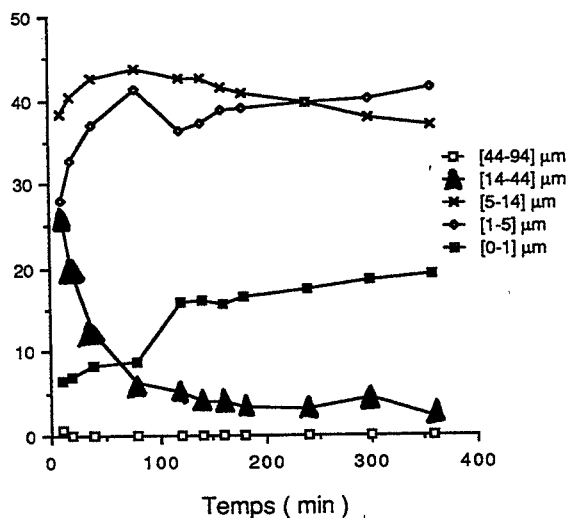


Figure 6.14 : Evolution des tranches granulométriques en fonction du temps pour différentes conditions d'ensemencement ( $Si = 1,18$  ; milieu agité).

Comme rien n'autorise à supposer un phénomène de désagglomération, il semble donc logique d'admettre qu'on assiste en cours d'expérience au phénomène de germination secondaire. D'après la figure, aucun cristal n'atteint une taille de rayon égale à 44 microns ; comme on a vérifié que la sursaturation était pratiquement constante tout au long de l'expérience, on peut déterminer facilement l'accroissement en rayon des cristaux en utilisant la loi BCF d'ordre deux (1.4) avec une constante cinétique égale à  $10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  (voir Chap. 4). L'accroissement calculé devrait être d'environ 800 microns ! Cette valeur est beaucoup plus importante donc que la taille maximale des cristaux. Il faut en déduire que les cristaux de [Broyé] ont une croissance bien plus faible que celle observée pour des cristaux de rayon supérieur à 200 microns.

#### 2.1.4.) Conclusion partielle

En conclusion de cette étude, on peut affirmer que la germination secondaire est susceptible d'apparaître à partir des quatre types de cristaux d'ensemencement choisis : [ $> 800$ ], [150-280], [50-80], [Broyé]. Les cristaux secondaires peuvent bien sûr être créés à partir de cristaux provenant de la germination primaire. L'importance de la germination secondaire semble par contre dépendre à masse identique de cristaux de l'ensemencement choisi : ce sera un des objectifs de l'étude de déterminer si les différences observées proviennent réellement du type de cristal d'ensemencement (c'est-à-dire par exemple de l'état de sa surface) ou plutôt de la valeur de l'aire totale de chaque lot de cristaux d'ensemencement.

### 2.2.) INFLUENCE DE LA SURSATURATION INITIALE

Nous avons envisagé le rôle de la sursaturation à l'aide des trois techniques de suivi en continu.

#### 2.2.1.) Conductimétrie

Les figures 6.15, 6.16 et 6.17 représentent l'évolution de la sursaturation en fonction du temps pour différentes sursaturations initiales et conditions d'ensemencement (sans ensemencement, avec des cristaux de [ $> 800$ ] et avec des cristaux de [150-280]). Ces courbes ont un caractère commun : l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint en fin d'expérience.

L'explication qui peut en être donnée rejoint celle déjà formulée dans le chapitre 5. La présence de fer dans les solutions sursaturées (provenant du produit utilisé pour la sursaturation) a le même effet sur la croissance en solution agitée qu'en solution stagnante. On assiste à un blocage de la croissance des cristaux d'ensemencement, des cristaux issus de la germination primaire et des cristaux issus de la germination secondaire. On note que généralement une plus forte sursaturation initiale permet de s'approcher plus près de l'équilibre.

Le rôle de la germination primaire dans la diminution de la sursaturation semble déterminant. Quand la sursaturation initiale dépasse 1,20 (la germination primaire est alors possible), on remarque que les sursaturations finales sont notamment plus faibles. La croissance est le processus essentiel qui contribue à augmenter l'avancement de la précipitation. On doit admettre que les cristaux créés par la germination primaire ont du fait de leur croissance un rôle principal en ce domaine. En effet, les cristaux d'ensemencement de ces expériences ([ $> 800$ ] et [150-280]) ont des vitesses de croissance similaires dans la gamme de sursaturations utilisées et qui de toutes façons n'expliquent en aucun cas les différences observées dans l'avancement de la précipitation.

Comme dans certaines expériences un très grand nombre de cristaux secondaires sont visibles en moins d'une heure (avec un ensemencement de dix cristaux [ $> 800$ ] et des sursaturations initiales de 1,19 et 1,16) et gardent apparemment toujours la même taille, on doit en déduire que contrairement à la croissance des cristaux primaires (absents dans ces deux expériences), les cristaux secondaires ont une vitesse de croissance particulièrement faible.

## Sursaturation

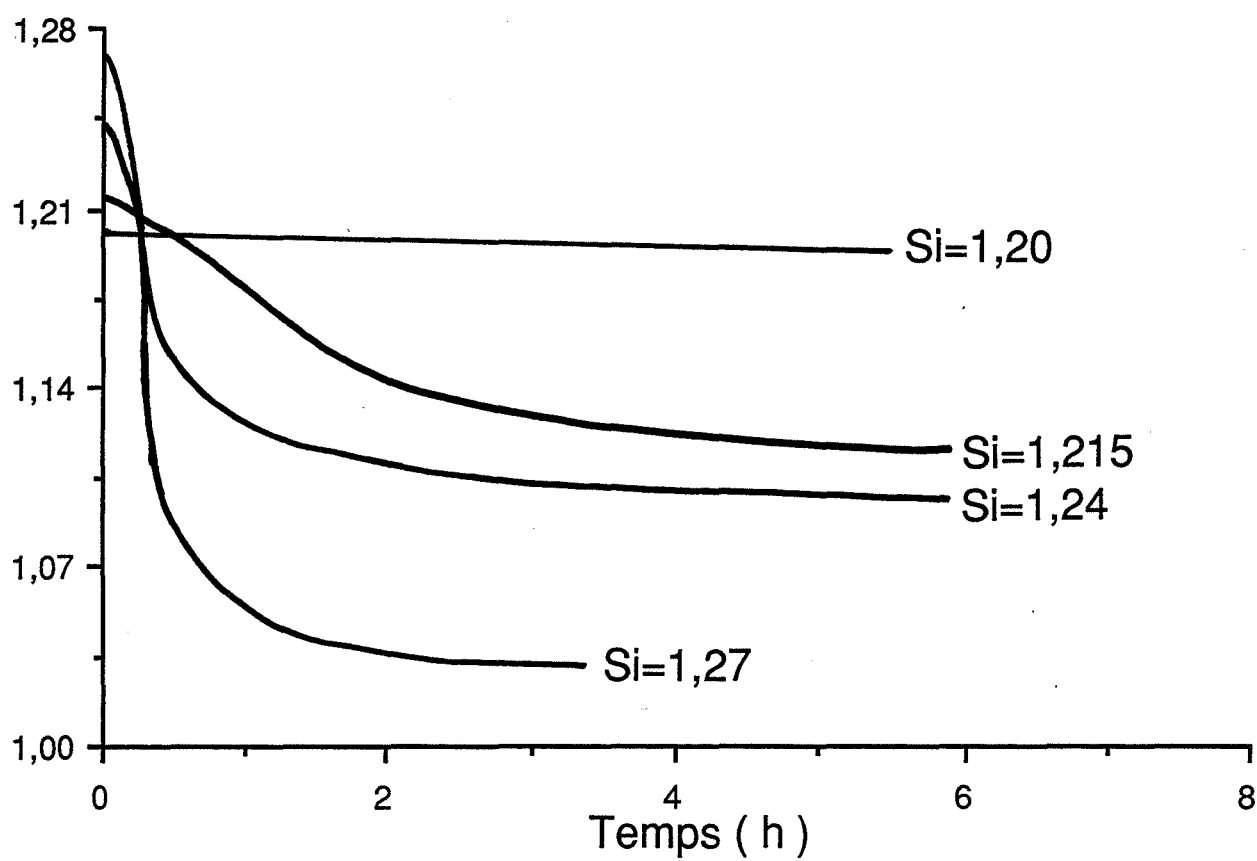


Figure 6.15 : Influence de la sursaturation initiale sur l'évolution de la sursaturation en fonction du temps en absence d'ensemencement ( $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

### Sursaturation

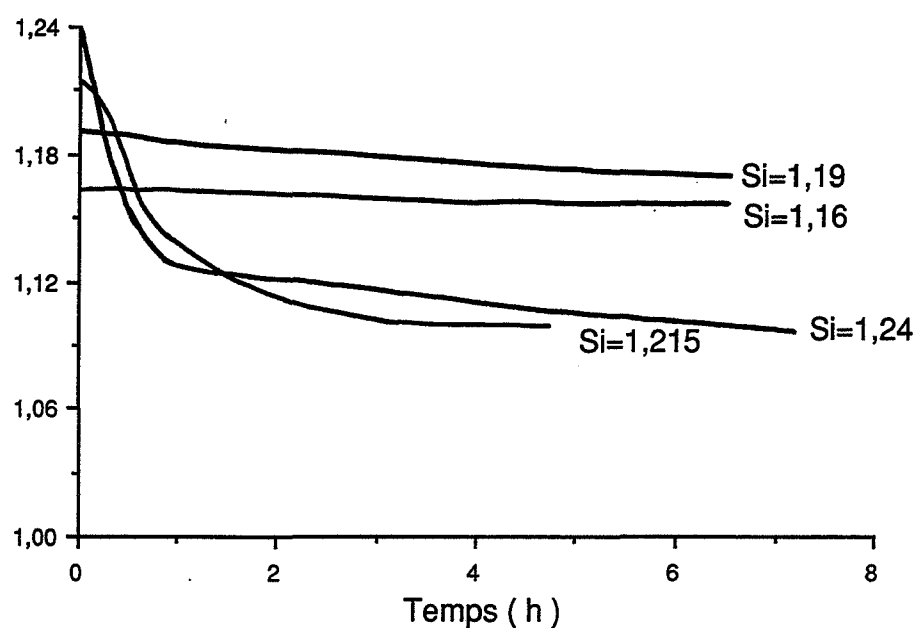


Figure 6.16 : Influence de la sursaturation initiale sur l'évolution de la sursaturation en fonction du temps avec un ensemencement de 5 mg de [150-280] (500 t.min<sup>-1</sup>).

### Sursaturation

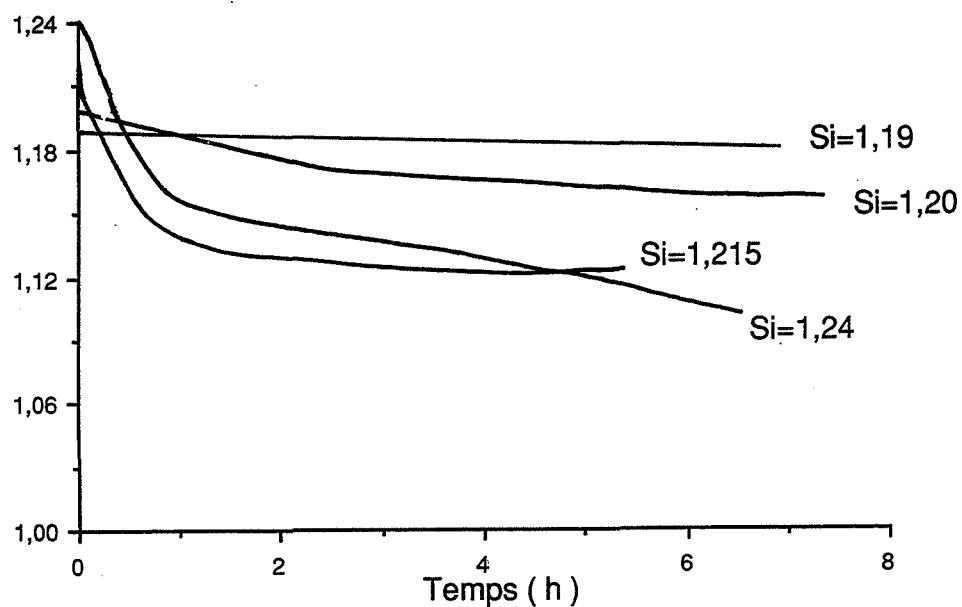


Figure 6.17 : Influence de la sursaturation initiale sur l'évolution de la sursaturation en fonction du temps avec un ensemencement de 10 cristaux de [>800] (500 t.min<sup>-1</sup>).



## 2.2.2.) Observation des cristaux

### 2.2.2.1.) Introduction

L'examen morphologique des cristaux obtenus en fin d'expérience par microscopie électronique à balayage est susceptible de nous fournir des renseignements sur les cristaux d'ensemencement (notamment sur les évolutions dont ils peuvent être l'objet et donc sur leur capacité à donner des cristaux secondaires) et sur les cristaux issus des germinations primaire et secondaire.

On doit pourtant faire les remarques générales suivantes. Quand on se trouve dans un domaine de sursaturation initiale où la germination primaire peut avoir lieu, il n'est pas simple a priori de distinguer les cristaux primaires et secondaires. De toute façon il est très difficile de recueillir des cristaux secondaires qui sont souvent petits vu leur faible croissance. Les cristaux d'ensemencement sont faciles à reconnaître car ce sont naturellement les plus gros.

### 2.2.2.2.) Expériences sans ensemencement

La figure 6.18 représente les cristaux obtenus dans des expériences sans ensemencement pour trois sursaturations initiales. On remarque que quand la sursaturation initiale diminue, les cristaux sont moins nombreux et de taille plus importante : c'est un résultat logique si on considère qu'une forte sursaturation favorise la germination primaire ; dans ce cas la sursaturation diminue alors très rapidement (la surface disponible pour la croissance est alors très grande), ce qui empêche les cristaux d'atteindre des tailles plus importantes. Par rapport à des cristaux obtenus en milieu stagnant à l'issue d'une croissance dans des gammes de sursaturation comparables, les cristaux montrent ici une plus forte tendance à l'allongement en milieu agité, ce qui a déjà été constaté par [116].

Quand la sursaturation initiale diminue, les cristaux obtenus sont à la fois plus allongés et plus irréguliers à leurs extrémités. Les différences dans l'allongement proviennent vraisemblablement de la taille des cristaux : la morphologie d'un cristal de petite taille est certainement moins influencée par les conditions hydrodynamiques. L'origine des irrégularités aux extrémités peut être attribuée aux impuretés non contrôlées, en l'occurrence au fer contenu dans le produit initial servant à l'élaboration de la solution sursaturée.

Plus les cristaux sont gros, plus leur croissance s'est déroulée pendant une durée importante ; par conséquent, le fer aura la possibilité de modifier la morphologie classique des cristaux de KDP de manière plus forte. Les petits cristaux ont par contre un développement d'une durée beaucoup plus courte car on atteint très vite une zone de faible sursaturation : leur croissance est donc bloquée par le fer sur un intervalle de temps très court ce qui a pour effet de figer leur morphologie.

### 2.2.2.3.) Expériences avec un ensemencement de cristaux de $[> 800]$

On observe sur la figure 6.19 les cristaux obtenus pour trois sursaturations initiales différentes avec un ensemencement constitué de dix cristaux de  $[> 800]$ . Les cristaux d'ensemencement sont faciles à distinguer ; quand la sursaturation initiale diminue, on remarque aussi une tendance à l'allongement et des extrémités plus irrégulières.

Cela s'explique si on considère l'évolution de la sursaturation au cours de ces expériences : une forte sursaturation initiale rend possible la germination primaire de nombreux cristaux qui par leur croissance vont rapidement contribuer à une diminution de la sursaturation. Quand celle-ci devient suffisamment faible, le fer joue son rôle de blocage de la croissance. Les cristaux d'ensemencement n'ont guère eu le temps d'évoluer, ils sont donc peu modifiés.



1mm

Si = 1,27



1mm

Si = 1,24



1mm

Si = 1,215

Figure 6.18 : Vues au MEB de cristaux recueillis après des expériences sans ensemencement pour différentes sursaturations initiales ( $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).



1mm

$Si = 1,24$



1mm

$Si = 1,215$



1mm

$Si = 1,19$

Figure 6.19 : Vues au MEB de cristaux recueillis après des expériences avec un ensemencement de 10 cristaux de  $[> 800]$  pour différentes sursaturations initiales ( $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

Par contre, pour une plus faible sursaturation initiale, il n'y a pas de germination primaire : la sursaturation évolue donc pratiquement uniquement à cause de la croissance des cristaux d'ensemencement ; cela s'effectue lentement et de manière constante (les cristaux secondaires ayant généralement une très faible croissance, la sursaturation reste presque identique). Les cristaux d'ensemencement subissent donc des modifications morphologiques continues.

Le nombre de cristaux n'appartenant pas à l'ensemencement diminue énormément pour la sursaturation initiale la plus faible où il n'y a pas de germination primaire. Dans ce cas, on est certain qu'il s'agit de cristaux provenant de la germination secondaire. Leur taille montre que les cristaux secondaires ont parfois des vitesses de croissance identiques à celles observées pour des cristaux issus de la germination primaire. Néanmoins les cristaux issus de l'"initial breeding" sont en nombre très faible par rapport à l'ensemble des cristaux secondaires qui, du fait de leur petite taille, ne peuvent être récupérés pour l'observation au microscope électronique à balayage.

### 2.2.3.) Turbidimétrie et granulométrie laser

Si on examine l'évolution du signal de turbidité en fonction du temps pour différentes sursaturations initiales, on peut avoir une meilleure idée de l'influence de la sursaturation sur la germination secondaire. On doit garder à l'esprit que le signal de turbidité n'est pas influencé par la présence de cristaux d'ensemencement sauf dans le cas d'utilisation de cristaux de [Broyé].

Sur la figure 6.22 on peut voir qu'une sursaturation initiale plus élevée favorise la germination secondaire pour un ensemencement de cristaux de [150-280]. Comme la variation de sursaturation relative n'excède pas quelques pourcents en fin d'expérience pour une sursaturation initiale de 1,20, on peut en déduire que la sursaturation est toujours supérieure à 1,18 : par conséquent la plus forte germination secondaire que l'on constate est bien reliée à la présence d'une sursaturation plus élevée. Sur les figures 6.20 et 6.21 où les ensemencements choisis sont des cristaux de [50-80] et de [Broyé], la sursaturation n'évolue pas tout au long des expériences. On peut donc affirmer que la sursaturation favorise aussi la germination secondaire pour ces derniers types d'ensemencement.

Cette constatation est confirmée par deux expériences de granulométrie laser où l'ensemencement est constituée par 2 cristaux de [ $> 800$ ]. La figure 6.23 représente l'évolution en fonction du temps des tranches granulométriques pour deux sursaturations (on a vérifié que les sursaturations étaient pratiquement constantes au cours du temps). Les premiers points des spectres n'ont pas été indiqués car ils sont empreints d'une incertitude trop grande. Il est intéressant de remarquer que pour la faible sursaturation le spectre n'évolue pratiquement pas. Par contre, quand on augmente la sursaturation, on constate une augmentation du pourcentage de la tranche correspondant à des cristaux submicroniques. La germination secondaire devient ainsi plus aisée avec une sursaturation plus forte.

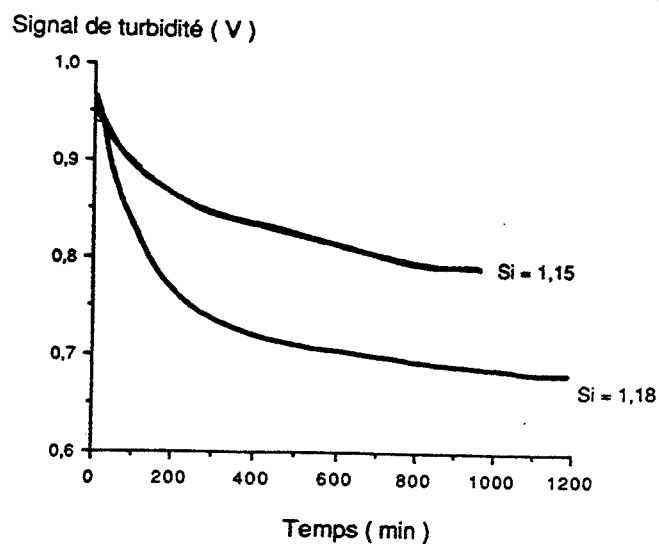


Figure 6.20 : Evolution du signal de turbidité en fonction de la sursaturation initiale pour un ensemencement de 5 mg de [Broyé] ( $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

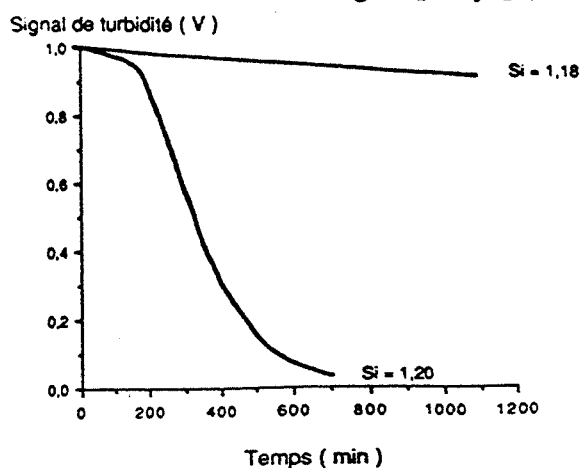


Figure 6.21 : Evolution du signal de turbidité en fonction de la sursaturation initiale pour un ensemencement de 5 mg de [50-80] ( $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

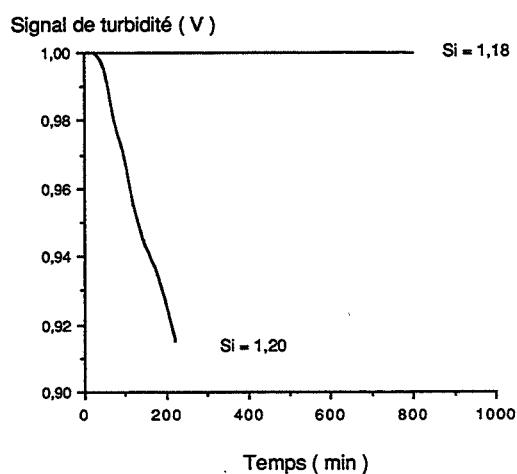
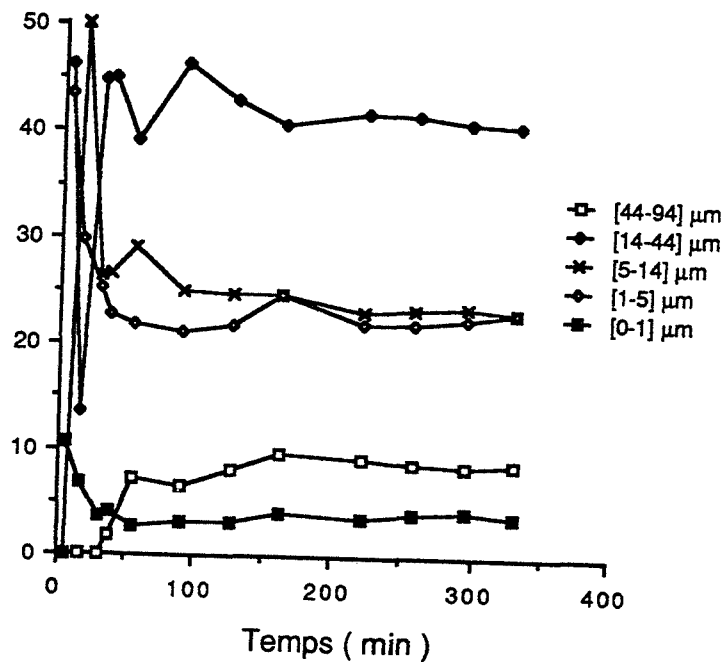


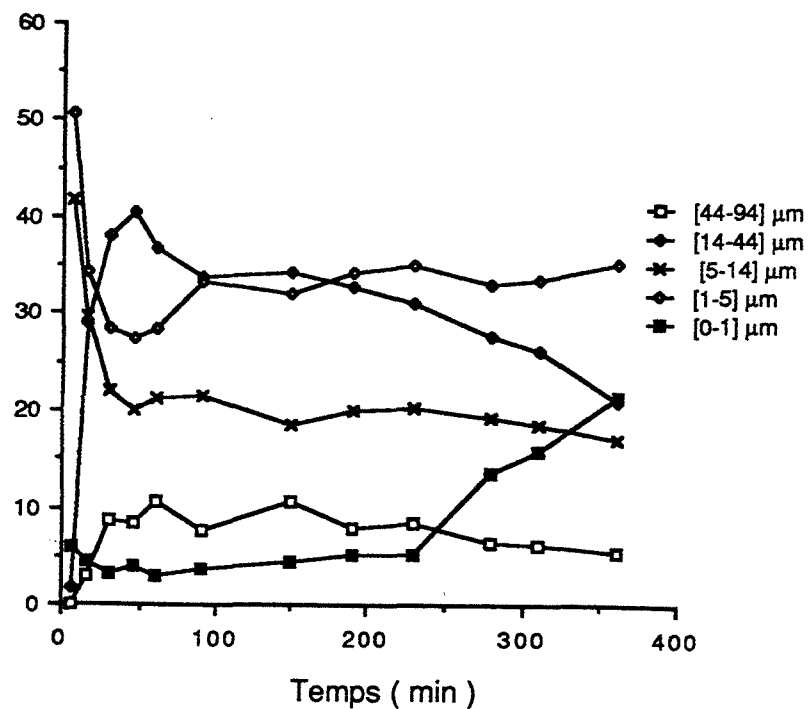
Figure 6.22 : Evolution du signal de turbidité en fonction de la sursaturation initiale pour un ensemencement de 5 mg de [150-280] ( $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

Pourcentage massique (%)



Si = 1,15

Pourcentage massique (%)



Si = 1,17

Figure 6.23 : Influence de la sursaturation initiale sur l'évolution des tranches granulométriques en fonction du temps pour un ensemencement de 2 cristaux de  $[> 800]$  (milieu agité).

### 2.3.) INFLUENCE DU NOMBRE DE CRISTAUX D'ENSEMENCEMENT OU DE L'AIRE TOTALE DE L'ENSEMENCEMENT

Une telle étude revient pratiquement à chercher s'il existe une relation entre l'importance de la germination secondaire et l'aire totale des cristaux d'ensemencement. On a vu en 1.2 que le détachement de cristallites par simple immersion des cristaux d'ensemencement ("initial breeding") semblait être un mode de germination secondaire qui dépendait de l'aire totale : c'est un résultat assez évident. Il est très difficile avec notre montage d'entreprendre une étude avec les autres modes connus de germination secondaire qui sont de loin ceux qui fournissent le plus de cristaux secondaires.

En effet nous ne disposons pas de moyen susceptible de maintenir la sursaturation constante; par conséquent si on utilise deux masses différentes de cristaux d'ensemencement, ceux-ci vont se mettre à croître et suivant la masse considérée, le système va évoluer avec une sursaturation décroissant différemment (plus vite pour la masse la plus grande). Les cristaux vont donc prendre des morphologies différentes ce qui rendra toute comparaison impossible.

Pour illustrer cette idée on peut examiner les cristaux d'ensemencement de [150-280] observés au microscope électronique à balayage. La figure 6.24 correspond à des masses initiales respectives de 1 et 20 mg. Les cristaux d'ensemencement recueillis en fin d'expérience pour la masse initiale de 1 mg ont des extrémités plus irrégulières et qui semblent donc plus susceptibles de donner des cristaux secondaires par des chocs. Par contre l'aire totale initiale de cet ensemencement était 20 fois plus faible donc offrait moins de surface aux chocs. Les deux arguments s'opposent par leurs effets. D'ailleurs les signaux de turbidité ne montrent aucune différence significative.

Ce type d'expérience est à écarter avec notre montage car les interprétations sont sujettes à trop d'incertitudes dans la détermination des paramètres d'action réels.

### 2.4.) INFLUENCE DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES

Nous avons utilisé comme ensemencement des cristaux de [ $> 800$ ] et de [150-280] avec des vitesses d'agitation allant de 400 à 600 t.min<sup>-1</sup>. En-dessous de cette vitesse, certains cristaux restent au fond du réacteur et n'appartiennent donc pas à la suspension. Au-dessus de cette vitesse, le vortex crée de nombreuses bulles d'air qui rendent les mesures turbidimétriques impossibles. On peut montrer que l'écoulement est très turbulent (nombre de REYNOLDS voisin de 60000).

Dans la gamme de vitesses utilisées nous n'avons pas observé de différence dans l'évolution du signal de turbidité. Il est par contre intéressant d'examiner l'influence de la nature des cristaux d'ensemencement pour des conditions hydrodynamiques particulières. Pour une agitation de 200 t.min<sup>-1</sup>, les cristaux de [ $> 800$ ] ne sont plus en suspension : ils sont en contact avec le fond du réacteur en permanence sans pour autant être immobiles. Si on utilise des agrégats cristallins (constitués de cristaux qui s'interpénètrent) assimilables à des cubes de 0,1 cm<sup>3</sup>, on constate un comportement assez similaire pour la même vitesse d'agitation si ce n'est que ces agrégats sont souvent entraînés vers les parois latérales du réacteur qu'ils percutent violemment.

On a placé ces deux types d'ensemencement dans de l'éthanol qui présente du fait de sa viscosité des caractéristiques pour l'hydrodynamique du réacteur voisines de celles des solutions sursaturées de KDP. Les signaux de turbidité sont représentés sur la figure 6.25. Aucune variation de signal n'apparaît avec 25 cristaux de [ $> 800$ ] comme ensemencement alors que le signal chute rapidement avec 2 agrégats cristallins pour se stabiliser finalement à 0,7 volt.



1 mg



20 mg

Figure 6.24 : Vues au MEB des cristaux recueillis après des expériences avec des masses différentes de cristaux d'ensemencement de [150-280] ( $Si = 1,215 ; 500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

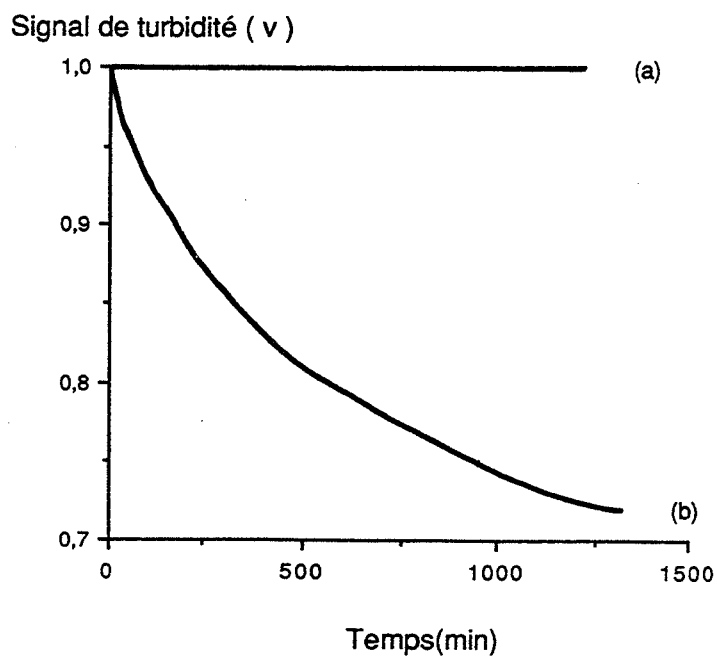


Figure 6.25 : Influence du type d'ensemencement sur l'évolution en fonction du temps du signal de turbidité pour une faible vitesse d'agitation dans l'éthanol ( $200 \text{ t.min}^{-1}$ ).

(a) : 25 cristaux de  $[>800]$

(b) : 2 agrégats cristallins



On est en présence d'un mécanisme de production de cristaux secondaires par érosion des surfaces mais ce n'est pas la seule explication : la topographie des agrégats est certes initialement plus accidentée que celle des cristaux de  $[> 800]$  mais la grosse différence vient des plus nombreux chocs subis par les agrégats avec les parois du réacteur. Les cristaux de  $[> 800]$  produisent eux-aussi certainement des cristaux secondaires mais essentiellement lors de leur immersion.

Il reste de cette expérience que les chocs constituent une source de production de cristaux secondaires à part entière. Ces cristaux ayant une grosse influence sur la turbidité, ils ont donc une taille comparable à celle des cristaux secondaires produits en milieu sursaturé (inférieure à 10 microns). Comme ils n'ont pu subir aucune croissance, on doit supposer qu'ils ont cette taille dès leur création.

## **2.5.) INFLUENCE DE CRISTAUX DE SILICE DANS UNE SOLUTION SURSATURÉE DE KDP**

Il nous a paru intéressant de tenter de faire le lien entre la germination primaire hétérogène et la germination secondaire. Nous avons ainsi utilisé des particules de silice (PROLABO) : elles ont un aspect massif avec de nombreuses lignes de fractures mais l'observation microscopique n'a révélé pratiquement aucun cristallite en surface. Ils peuvent être grossièrement assimilés à des cubes de 500 microns d'arête. Le signal de turbidité n'est donc en aucun cas affecté par leur présence en suspension.

Les résultats de turbidimétrie ont été rassemblés sur la figure 6.26. Nous avons pu constater des précipitations quand la silice est mise en présence d'une solution sursaturée de KDP. On a tout d'abord vérifié qu'une quantité de 20 mg de silice placée dans de l'eau pure n'entraînait aucune variation du signal : en effet, les chocs entre particules de silice et avec les parois du réacteur ne donnent naissance à aucune quantité détectable de particules inférieures à 10 microns.

Ensuite trois quantités différentes de silice ont été placées dans des solutions de KDP de sursaturation égale à 1,15 (cette sursaturation reste constante tout au long des expériences). On observe que la variation de turbidité est plus forte quand la masse de silice augmente. On ne détecte même aucune variation avec 1 mg mais ce n'est pas réellement significatif. On serait même plus tenté d'affirmer qu'il s'agit d'un manque de sensibilité de la méthode expérimentale plutôt que de l'existence d'une masse critique de silice à dépasser pour voir apparaître de nouveaux cristaux de KDP en suspension.

La turbidité semble se stabiliser sur un palier après une phase d'augmentation. Nous sommes au premier abord dans le domaine de la germination primaire hétérogène puisque nous utilisons des particules de silice. Mais il est alors étrange de constater que les cristaux apparaissant ont une croissance qui semble particulièrement faible car aucun d'eux n'atteint une taille lui permettant d'être distingué des particules de silice. Or si on utilise la loi de vitesse de croissance linéaire trouvée au chapitre 4, on obtient par calcul un accroissement du rayon du cristal égal à environ 1,3 mm. Les cristaux de KDP obtenus auraient donc une croissance plus proche de celle des cristaux secondaires (hors ceux de "l'initial breeding") que de celle des cristaux primaires.

Plusieurs interprétations peuvent être données. Si on considère ces cristaux issus d'une germination primaire hétérogène comme des cristaux primaires avant tout, on pourrait imaginer que leur croissance subisse un blocage du fait de la présence incontrôlée des impuretés de fer en solution. En effet les cristaux primaires dont on a mesuré la croissance dans le chapitre 4 sont apparus pour des sursaturations au moins égales à 1,215. A une sursaturation plus faible, il est envisageable que des petits cristaux soient beaucoup plus influencés par les impuretés du fait par exemple d'une densité de défauts cristallins (dislocations vis notamment) moins importante.

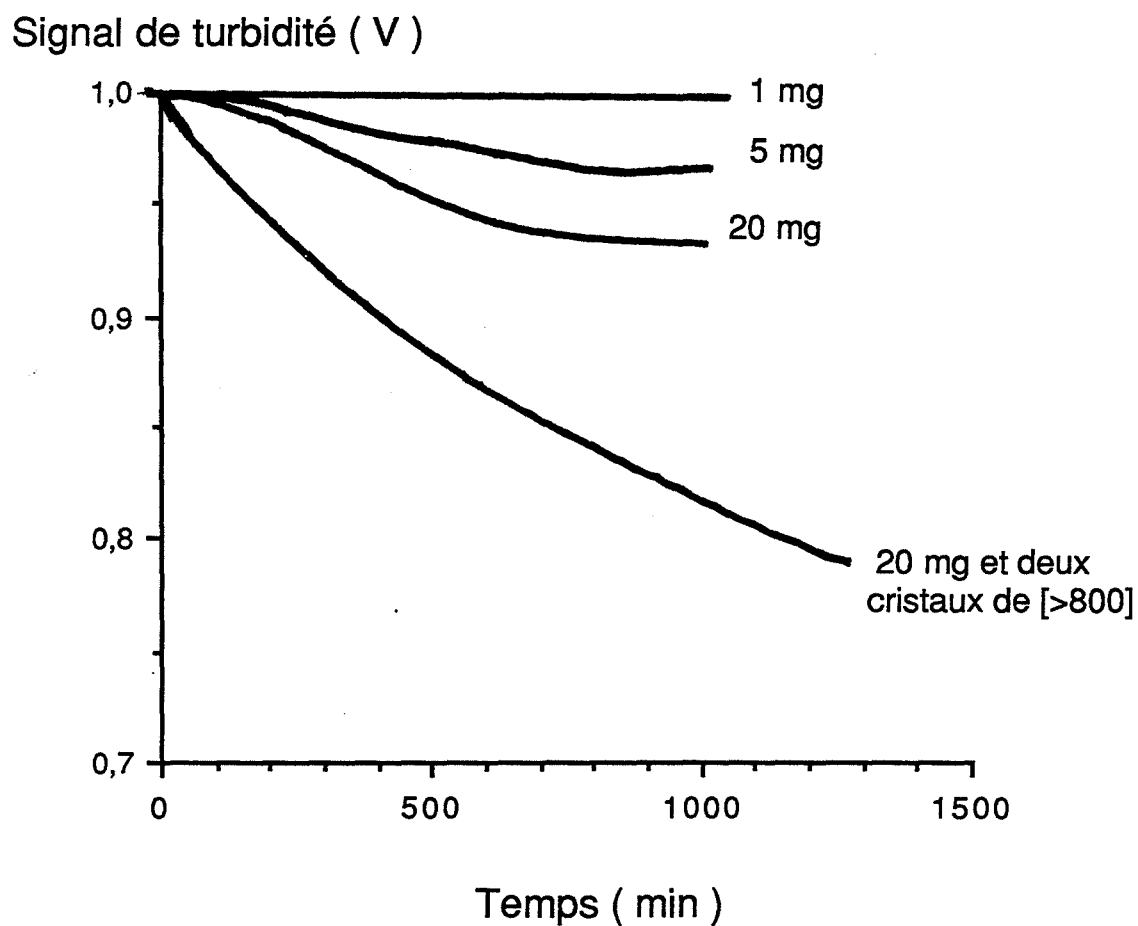


Figure 6.26 : Influence de la masse de particules de silice introduites sur l'évolution du signal de turbidité en fonction du temps ( $Si = 1,15$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

Si on admet que ces cristaux ont le comportement des cristaux secondaires par leur croissance, il faut alors peut-être envisager que la germination secondaire décrite dans la littérature comporte, outre des mécanismes classiques de chocs, un mécanisme particulier où la surface du cristal n'a pas un rôle réellement actif : elle interviendrait uniquement comme support. Les cristaux se formant sur le support pourraient ensuite passer dans la suspension (action des chocs, du fluide).

Il ne faut surtout pas assimiler directement la germination primaire hétérogène et la germination secondaire. Si on place en suspension 2 cristaux de  $[> 800]$  et 20 mg de silice, on remarque sur la figure 6.26 que le signal de turbidité devient nettement plus faible sans qu'on obtienne de palier. Sachant que l'aire constituée par les 2 cristaux de  $[> 800]$  est égale à moins de 10 % de l'aire totale des particules en suspension, on peut affirmer que la germination secondaire est due à bien d'autres facteurs qu'à la présence d'une surface.

La nature et l'état de la surface, les conditions hydrodynamiques ont un rôle important également : une solution sursaturée de KDP avec les mêmes sursaturation et vitesse d'agitation ne donne naissance à aucun cristal alors que les parois de verre du réacteur représentent une aire plus de cent fois plus grande que celle constituée par 20 mg de silice.

Cette étude est donc intéressante pour bien des aspects mais elle mériterait d'être approfondie, de nombreuses questions demeurent parmi lesquelles : pourquoi obtient-on un palier du signal de turbidité en présence de particules de silice alors que la variation de sursaturation au cours de l'expérience n'est pas même détectable ? Quelle est la part réelle de ce mécanisme comparé aux autres ?

## **2.6.) CONCLUSION PARTIELLE**

### **2.6.1.) Mécanismes de germination secondaire envisagés**

Une sursaturation élevée favorise la germination secondaire ; c'est un fait bien admis par les auteurs qui considèrent que la croissance étant plus rapide, les irrégularités morphologiques comme les dendrites sont plus nombreuses ; lors de chocs par exemple, celles-ci donnent naissance à des cristaux secondaires. Le mécanisme de la germination secondaire par contact est donc en accord avec les observations relatives à la sursaturation. Nous ne pensons pas que la "théorie de la survivance" (voir Chap. 1) puisse s'appliquer à notre système ; d'après cette théorie les petits cristaux peuvent survivre seulement à forte sursaturation. En fait pour que cet effet se manifeste, il faudrait que les cristaux secondaires aient des rayons très faibles lors de leur apparition. Or nous avons montré que les cristaux secondaires ont à leur création une taille voisine du micron ce qui excluerait cette théorie.

Des expériences avec des particules de silice ont montré que la valeur de l'aire totale des particules de la suspension influerait fortement sur l'apparition de nouveaux cristaux à travers un mécanisme où la surface jouerait un simple rôle de support. Ce mécanisme serait proche d'une germination primaire hétérogène qui serait suivie d'un détachement du germe du support sous l'action de chocs par exemple. On comprend qu'un tel mécanisme soit aussi favorisé dans sa phase initiale par une plus forte sursaturation. Le mécanisme de surface est sûrement prépondérant avec un ensemencement de cristaux de [Broyé] ; on envisage en effet assez mal la production de nombreux cristaux secondaires de rayon proche du micron lors de chocs entre cristaux de taille seulement légèrement supérieure (cela semble seulement possible avec une certaine partie des cristaux de [Broyé] au rayon bien supérieur au rayon moyen de l'ensemencement).

### **2.6.2.) Rôle effectif des cristaux d'ensemencement**

Les expériences ont montré que les quatre types de cristaux d'ensemencement dont nous disposons ( $[> 800]$ ,  $[150-280]$ ,  $[50-80]$ , [Broyé]) étaient susceptibles de permettre l'apparition de cristaux secondaires, au moins dans certaines conditions de sursaturation. Contrairement à certains auteurs [94], la notion de taille limite pour qu'un cristal d'ensemencement donne des cristaux

secondaires, semble ne pas exister dans notre cas. La germination secondaire se produit également à partir de cristaux issus d'un processus de germination primaire.

On a remarqué que les cristaux de [150-280] donnaient nettement moins de cristaux secondaires que les cristaux de [50-80] ou de [Broyé], et ce pour la même masse. On peut expliquer ceci par la valeur plus faible de l'aire totale des cristaux de [150-280] ou par un état de surface différent (les cristaux de [Broyé] ont ainsi probablement tendance à libérer facilement en cas de choc des cristallites du fait de leur mode de fabrication).

Les cristaux d'ensemencement ont un rôle déterminant : si on se place à une sursaturation de 1,20 où la germination primaire est impossible et si on enlève après six minutes les deux cristaux de [ $> 800$ ] de l'ensemencement, on obtient après une journée, seulement une soixantaine de cristaux allongés de longueur égale à 500 microns environ. Ces cristaux se sont probablement détachés de la surface des cristaux de [ $> 800$ ] lors de l'immersion de ceux-ci. Ils se sont alors développés mais n'ont pu donner naissance eux-mêmes à des cristaux secondaires.

Il ne faut certainement pas en déduire que des cristaux secondaires sont incapables de permettre l'apparition de cristaux secondaires de deuxième génération. Cela doit dépendre notamment de la sursaturation par l'intermédiaire de la formation d'irrégularités à la surface. Cette expérience montre en tous cas que les cristaux secondaires (hors ceux produits par "initial breeding") n'apparaissent pas toujours immédiatement mais qu'une phase d'induction est parfois nécessaire aux cristaux de [ $> 800$ ] ; on peut penser que cette phase serve à une légère croissance de ces cristaux susceptible de leur permettre le développement d'irrégularités à la surface. De même, si on se réfère au mécanisme de surface, on peut assimiler cette période à la période d'induction de la germination primaire hétérogène.

#### 2.6.3.) Vitesse de croissance linéaire des petits cristaux

Il reste à examiner maintenant la relation existant entre la vitesse de croissance linéaire d'un cristal, la taille du cristal et son origine (de quel mécanisme de germination primaire ou secondaire est-il issu ?). Il semble qu'on doive distinguer deux grands types de cristaux suivant leur vitesse de croissance linéaire. On a vu au chapitre 4 que les cristaux issus d'un processus de germination primaire en milieu stagnant ou agité avaient une vitesse de croissance suivant une loi du second ordre dès leur création. Les cristaux provenant d'un processus "d'initial breeding" suivent la même loi.

D'un autre côté, tous les cristaux apparaissant en milieu agité (hors ceux produits par immersion ou germination primaire) ont des vitesses de croissance très faibles d'après certaines de nos observations. Cela est le cas quelque soit le mécanisme envisagé : chocs, germination sur un support.

On pourrait penser a priori que la sursaturation pour laquelle sont créés ces cristaux jouerait un rôle essentiel car elle est souvent plus importante dans le cas de nos expériences de germination primaire classique (au moins supérieure à 1,20 au lieu de descendre à 1,15 en germination secondaire). Dans cette hypothèse, la présence d'impuretés non contrôlées de fer ajoutée à une faible sursaturation permettrait d'expliquer un blocage précoce de la croissance.

Mais on peut objecter que les cristaux nés en milieu stagnant par germination primaire suivent la loi de croissance calculée jusqu'à des sursaturations de 1,07. De plus des mesures au microscope de tailles de cristaux de [50-80] placés dans des solutions de sursaturations initiales égales à 1,20 et 1,18 ont montré que la constante cinétique de leur croissance était environ quinze fois inférieure à celle déterminée pour des cristaux de [150-280], de [ $> 800$ ] ou issus d'un processus de germination primaire.

La taille initiale des cristaux joue donc un rôle fondamental, ce qui rejoint les remarques trouvées dans la littérature (voir Chap. 1) sur la vitesse de croissance linéaire infiniment faible des cristaux secondaires. Les explications restent bien difficiles à établir : on peut comprendre que plus les cristaux sont gros plus leur vitesse de croissance est grande en se référant à des explications sur la

densité de dislocations plus importante pour un cristal ayant pu accumuler des défauts cristallins tout au long de sa croissance.

La vitesse de croissance linéaire dépend donc de la taille du cristal sauf pour les cristaux produits par germination primaire classique (sans l'intervention d'une surface constituée par des cristaux en suspension) ou par "initial breeding".

Les cristaux "d'initial breeding" ont des vitesses de croissance identiques à celles des cristaux de rayon supérieur à 100 microns; or il est peu probable que les cristaux de [ $>800$ ] qui leur ont donné naissance puissent libérer des "poussières" cristallines de 100 microns... On peut alors se demander pourquoi les cristaux de germination primaire malgré leur taille largement submicronique dans les premiers instants de leur croissance développent-ils une croissance si rapide ?

Ainsi de nombreuses interrogations demeurent, probablement causées par le fait que les interactions entre les paramètres (taille du cristal, présence de défauts cristallins, impuretés non contrôlées en solution, sursaturation) sont nombreuses et complexes.

### III. DETERMINATION DE LA VITESSE DE GERMINATION SECONDAIRE

Le but de ce paragraphe sera la détermination d'une vitesse de germination secondaire (nombre de cristaux secondaires apparus par unité de temps dans notre réacteur). Nous utiliserons d'abord les résultats fournis par le granulomètre laser pour en déduire notamment l'évolution qualitative de la vitesse de germination secondaire au cours du temps. Moyennant certaines approximations, on en déduira alors grâce au signal de turbidité une vitesse absolue de germination secondaire.

#### 3.1.) UTILISATION DES SPECTRES GRANULOMETRIQUES

Nous utilisons une méthode de bilan de population. Le granulomètre laser indique des pourcentages massiques pour des tranches granulométriques que nous définissons par des rayons équivalents; ces tranches sont de largeurs différentes car on utilise le modèle indépendant directement relié aux canaux de mesure.

Une tranche granulométrique  $i$  sera parfaitement définie par ses bornes, sa largeur  $L_i$ , son rayon  $r_i$  (à égale distance des deux bornes), le nombre de cristaux contenu  $N_i$ , la vitesse de croissance linéaire des cristaux de la tranche  $G_i$  et par la vitesse de germination secondaire de cristaux apparaissant avec un rayon appartenant à la tranche  $i$  soit  $B_i$ . Nous introduisons aussi  $F_i$  la fraction massique d'une tranche et  $M$  avec les relations suivantes :

$$F_i(t) = \frac{N_i(t) r_i^3}{\sum_{i=0}^{i_{\max}} N_i(t) r_i^3} \quad (6.1)$$

et :

$$M(t) = \sum_{i=0}^{i_{\max}} N_i(t) r_i^3 \quad (6.2)$$

soit :

$$F_i(t) = \frac{N_i(t) r_i^3}{M(t)} \quad (6.3)$$

Donc on obtient :

$$\frac{d F_i(t)}{dt} = \frac{d N_i(t)}{dt} \cdot \frac{r_i^3}{M(t)} - \frac{F_i(t)}{M(t)} \cdot \frac{d M(t)}{dt} \quad (6.4)$$

Pour chaque tranche  $i$ , on écrit le bilan de population :

$$\frac{d N_i(t)}{dt} = B_i(t) + \frac{N_{i-1}(t)}{L_{i-1}} G_{i-1} - \frac{N_i(t)}{L_i} G_i \quad (6.5)$$

La figure 6.27 permet d'expliciter la relation (6.5). La variation du nombre de cristaux de la tranche  $i$  est constituée de trois termes : création de cristaux à l'intérieur de la tranche par germination secondaire, passage dans la tranche  $i$  d'un certain nombre de cristaux de la tranche  $i-1$  après croissance et départ de la tranche  $i$  vers la tranche  $i+1$  d'un certain nombre de cristaux de la tranche  $i$  après croissance. Il faut également signaler que les sursaturations utilisées rendent impossible la création de cristaux par germination primaire.

Les parties hachurées correspondent aux intervalles de rayon pour lesquels les cristaux passent dans la tranche supérieure pendant un intervalle de temps  $dt$ . En rappelant que :

$$G_i = dr_i/dt \quad (6.6)$$

On comprend que le terme  $(G_i N_i(t)/L_i) \cdot dt$  puisse représenter le nombre de cristaux quittant la tranche  $i$  pendant  $dt$ . On suppose simplement qu'à l'intérieur d'une tranche, la répartition est homogène suivant le rayon.

Nous avons exploité les résultats de granulométrie laser pour trois exemples : deux où l'ensemencement est constitué de deux cristaux de  $[> 800]$  (avec des sursaturations initiales de 1,20 et 1,16) et un où l'ensemencement se compose de 1 mg de [Broyé].

Ces deux types d'ensemencement présentent l'avantage de ne jamais fournir de cristaux dépassant la limite de détection de l'appareil (94 microns en rayon de cristal). En effet, on a vu que les cristaux secondaires et les cristaux de [Broyé] étaient apparemment loin d'atteindre cette taille. Quant aux cristaux de  $[> 800]$ , on rappelle qu'ils restent dans la partie inférieure de la cellule et donc ne sont jamais pris en compte par le signal. C'est le cas également des cristaux secondaires produits par "initial breeding" qui ont une croissance "normale" et constituent un cas très particulier de cristaux secondaires. Les cristaux que nous allons étudier dans leur évolution seront dans un intervalle de rayon allant de 0 à 94 microns.

Les mesures ponctuelles de conductivité effectuées pendant les expériences ont montré que la sursaturation variait de manière détectable dans le seul cas de l'utilisation des deux cristaux de  $[> 800]$  comme ensemencement avec une sursaturation initiale de 1,20. En reprenant pour ces cristaux la loi de croissance calculée et en négligeant la croissance des cristaux secondaires, on obtient une sursaturation finale de 1,18 si on considère dans le calcul une sursaturation constante de 1,203. Comme ce n'est bien évidemment pas le cas, la valeur de 1,18 est sous-estimée. On pourra donc prendre sans risque important d'erreur une sursaturation constante dans toute l'exploitation des

résultats .Cela permet alors d'assimiler  $G_i$  à une constante. Si on introduisait dans le calcul une petite variation de sursaturation, les conclusions resteraient qualitativement inchangées.

Pour une tranche  $i$ , on utilisera une loi de croissance du second ordre déterminée au chapitre 4 pour des cristaux issus de la germination primaire ou de rayon supérieur à 200 microns. On suppose que la loi est du même type quelle que soit la taille du cristal et que seule change la valeur de la constante cinétique. Cette loi a été obtenue en milieu stagnant mais comme elle correspond à un mécanisme indépendant des conditions hydrodynamiques, elle peut être reprise en milieu agité. On écrira donc pour une tranche  $i$  :

$$G_i = \frac{dr_i}{dt} = K_i (S - 1)^2 \quad (6.7)$$

Les spectres granulométriques des premiers instants ne sont pas exploitables. Les intervalles de temps entre les différents spectres peuvent apparaître parfois importants mais la méthode d'acquisition des données par l'appareil rend difficile leur réduction. Nous remplacerons  $dt$  par la variation finie  $\Delta t$  correspondant à l'intervalle de temps entre deux spectres ainsi que les variations infinitésimales  $dx$  des différentes variables  $x$  par leur variation finie  $\Delta x$  pendant le même intervalle de temps.

Les tranches granulométriques choisies sont représentées dans le tableau 6.2 avec leurs caractéristiques : elles constituent en fait des regroupements de tranches données par le granulomètre ceci afin de simplifier les calculs.

On obtient alors les cinq relations suivantes :

$$\Delta N_0 = B_0 \Delta t - G_0 \Delta t \frac{N_0}{L_0} \quad (6.8)$$

$$\Delta N_1 = B_1 \Delta t + G_0 \Delta t \frac{N_0}{L_0} - G_1 \Delta t \frac{N_1}{L_1} \quad (6.9)$$

$$\Delta N_2 = G_1 \Delta t \frac{N_1}{L_1} - G_2 \Delta t \frac{N_2}{L_2} \quad (6.10)$$

$$\Delta N_3 = G_2 \Delta t \frac{N_2}{L_2} - G_3 \Delta t \frac{N_3}{L_3} \quad (6.11)$$

$$\Delta N_4 = G_3 \Delta t \frac{N_3}{L_3} \quad (6.12)$$

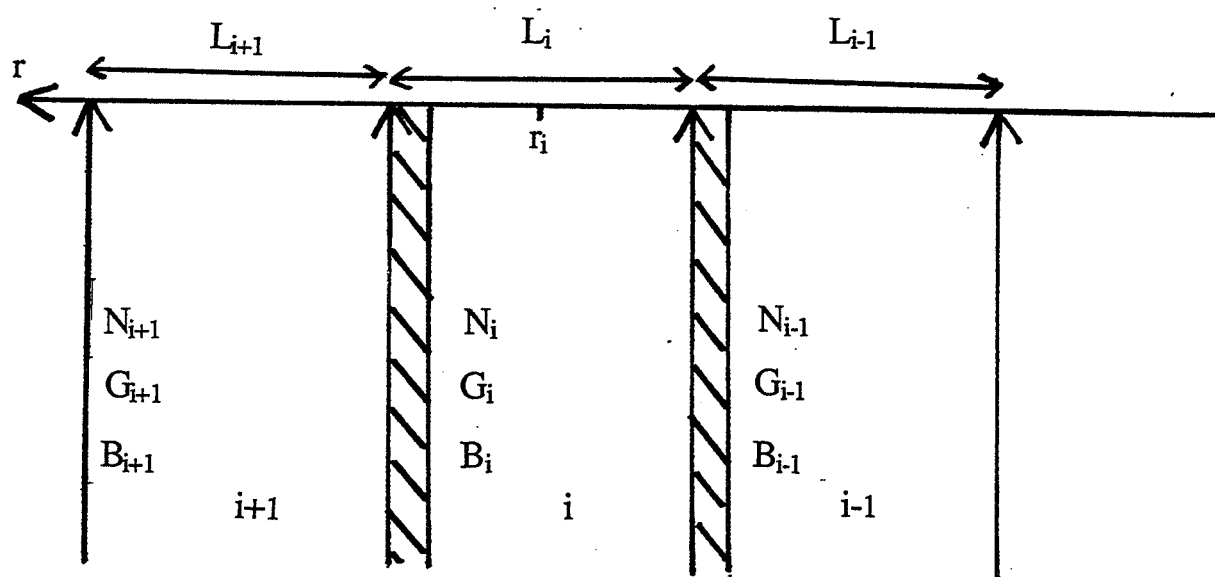


Figure 6.27 : Schéma explicatif de la nomenclature utilisée.

Indice $i$ de la tranche granulométrique	Rayons des bornes de la tranche granulométrique ( $\mu\text{m}$ )	$\bar{r}_i$ ( $\mu\text{m}$ )	$L_i$ ( $\mu\text{m}$ )
0	0 - 1	0,5	1
1	1 - 5	3	4
2	5 - 14	9,5	9
3	14 - 44	29	30
4	44 - 94	69	50

Tableau 6.2 : Descriptif des caractéristiques des tranches granulométriques choisies.



Nous avons supposé :  $B_2 = B_3 = B_4 = 0$ .

Cela est justifié a priori pour  $B_3$  et  $B_4$  (cristaux entre 14 et 94 microns de rayon) par les expériences réalisées qui montrent que les cristaux secondaires sont de taille plus petite. L'hypothèse sur  $B_2$  sera confortée par les résultats de cette étude. En combinant (6.1) avec les cinq relations précédentes on en déduit :

$$\Delta F_4 = \left[ \frac{G_3}{L_3} F_3 \left( \frac{r_4}{r_3} \right)^3 - \frac{F_4}{M} \frac{\Delta M}{\Delta t} \right] \Delta t \quad (6.13)$$

$$\Delta F_3 = \left[ \frac{G_2}{L_2} F_2 \left( \frac{r_3}{r_2} \right)^3 - \frac{G_3}{L_3} F_3 - \frac{F_3}{M} \frac{\Delta M}{\Delta t} \right] \Delta t \quad (6.14)$$

$$\Delta F_2 = \left[ \frac{G_1}{L_1} F_1 \left( \frac{r_2}{r_1} \right)^3 - \frac{G_2}{L_2} F_2 - \frac{F_2}{M} \frac{\Delta M}{\Delta t} \right] \Delta t \quad (6.15)$$

$$\Delta F_1 = \left[ B_1 \frac{r_1^3}{M} + \frac{G_0}{L_0} F_0 \left( \frac{r_1}{r_0} \right)^3 - \frac{G_1}{L_1} F_1 - \frac{F_1}{M} \frac{\Delta M}{\Delta t} \right] \Delta t \quad (6.16)$$

$$\Delta F_0 = \left[ B_0 \frac{r_0^3}{M} - \frac{G_0}{L_0} F_0 - \frac{F_0}{M} \frac{\Delta M}{\Delta t} \right] \Delta t \quad (6.17)$$

Le but de l'étude est de trouver  $B_1$  et  $B_0$ . Pour cela, il faut connaître  $G_3, G_2, G_1, G_0, \Delta M/M$ .

$G_3$  est la vitesse de croissance linéaire pour des cristaux compris entre des rayons de 14 à 44 microns. Nous estimerons la valeur de  $K_3$  par extrapolation des valeurs des constantes cinétiques connues pour des cristaux de tailles plus importantes. On sait que la constante cinétique est de  $10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  pour des cristaux de 200 microns de rayon (voir Chap. 4). D'après 2.6.3, elle est environ quinze fois inférieure pour des cristaux de [50-80] (rayon de 53 microns) soit  $6,7 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ . Nous prendrons par hypothèse la valeur  $2 \cdot 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$  pour  $K_3$ .  $G_3$  est alors connu au moyen de la relation (6.7).

$\Delta M/M$  est déduit aisément de la relation (6.13).

$G_2$  est calculé en écrivant la quantité  $F_3$  (6.13) -  $F_4$  (6.14) qui est indépendante de  $M$ .

A chaque spectre correspond une valeur de  $G_2$  : on en fait une moyenne sur 9 valeurs (écart relatif de 20 %). Dans la suite, on reprend cette valeur moyenne. On a pu vérifier que l'utilisation d'une valeur de  $G_2$  dépendant du temps (ce qui est purement fictif) au lieu d'une moyenne n'entraînait aucune différence dans les conclusions finales.

$G_1$  est calculé en écrivant la quantité  $F_2$  (6.14) -  $F_3$  (6.15).

Les remarques faites sur  $G_2$  s'appliquent également à  $G_1$ . Il reste à déterminer  $G_0$ ,  $B_1/M$  et  $B_0/M$ . On a d'abord cherché à extrapoler  $G_0$  à partir de  $G_1$ ,  $G_2$  et  $G_3$ , ce qui donne une valeur de  $0,3.G_1$ . La relation (6.16) permet alors de trouver directement  $B_1/M$ .

Quelle que soit l'expérience analysée, on parvient au résultat suivant fondamental : les valeurs de  $B_1/M$  sont négatives généralement quelque soit l'instant  $t$ , ce qui constitue un fait physiquement inacceptable. L'interprétation qui doit être donnée est que les cristaux secondaires n'apparaissent pas dans la tranche granulométrique de rayon compris entre 1 et 5 microns. Le terme  $B_1$  est ainsi nul, ce qui justifie évidemment la même hypothèse prise pour  $B_2$ . Les cristaux secondaires ne dépassent donc pas un rayon égal à un micron à leur création.

On en profite pour avoir directement  $G_0$  en écrivant la quantité  $F_1$  (6.15) -  $F_2$  (6.16).

Comme nous connaissons  $\Delta M/M$ , on obtient facilement  $B_0/M$  avec la relation (6.17). Nous sommes encore éloignés de la connaissance de la vitesse de germination secondaire  $B_0$  car  $M$  nous est inconnu à chaque instant.

Sur la figure 6.28, on a représenté l'évolution de  $B_0/M$  en fonction du temps pour les trois expériences indiquées plus haut. Il est impossible de comparer ces courbes entre elles pour en tirer des conclusions relatives à la germination secondaire car  $M$  évolue indépendamment d'une expérience à l'autre.

L'influence de la sursaturation sur la germination secondaire apparaît clairement en examinant les courbes d'expérience où l'ensemencement est constitué de cristaux de  $[> 800]$ .

Il faut également remarquer que la germination secondaire n'apparaît dans ces courbes pas aussi nettement qu'elle le devrait. En effet, la valeur  $M$  augmente au cours du temps ( $M$  est proportionnel au volume total des particules en suspension). Par conséquent, puisque  $B_0/M$  croît également,  $B_0$  qui est la véritable vitesse de germination secondaire, doit augmenter dans des proportions beaucoup plus grandes au cours du temps. Il est possible de faire une estimation de la variation de  $B_0$  plus précise encore ; la quantité  $\Delta M/M$  peut s'écrire à l'instant  $t_j$  :

$$\frac{\Delta M}{M} = \frac{M(t_j) - M(t_{j-1})}{M(t_{j-1})} = a_j \quad (6.18)$$

( $a_j$  est connu au moyen de la relation (6.13)).

On va poser :

$$M(t_1) = m \quad (6.19)$$

$m$  est égal à la valeur de  $M$  pour le premier spectre enregistré (il ne nous est pas possible de connaître  $m$ ). Pour un spectre réalisé à l'instant  $t_j$ , on peut écrire la relation :

$$M(t_j) = M(t_{j-1}) \cdot (a_j + 1) \quad (6.20)$$

Soit par récurrence, on parvient à :

$$M(t_j) = m \cdot \prod_{k=1}^{j-1} (a_k + 1) \quad (6.21)$$

Avec cette dernière relation, il est alors possible de tracer  $B_0/m$  en fonction du temps qui est réellement proportionnel à la vitesse de germination secondaire. Pour chaque spectre à l'instant  $t_j$ , on connaît  $(B_0/M)(t_j)$  égal à une quantité  $b_j$  déterminée par la relation (6.17).

On en déduit alors :

$$\left(\frac{B_0}{M}\right)(t_j) = b_j \Leftrightarrow \frac{B_0(t_j)}{m} = b_j \cdot \prod_{k=1}^{k=j} (a_k + 1) \quad (6.22)$$

Sur la figure 6.29, on constate effectivement une augmentation de la vitesse de germination secondaire au cours du temps. Elle est particulièrement importante dans l'exemple choisi (ensemencement de deux cristaux de  $[> 800]$  pour une sursaturation initiale de 1,203) où on a la confirmation que la germination secondaire n'est pas un phénomène qui apparaît forcément immédiatement (sauf pour les cristaux secondaires provenant de l'immersion des cristaux d'ensemencement).

Ce dernier calcul que nous venons de réaliser recèle une incertitude de précision probablement considérable. On pourrait notablement améliorer le résultat en utilisant un nombre de spectres plus grand. La détermination de  $B_0$  par granulométrie laser est par contre difficile à envisager car elle exige la connaissance de  $m$  au moins à un instant de l'expérience. Or le granulomètre laser ne fournit que des fractions massiques et non pas des nombres de cristaux. Il faudrait adjoindre une technique expérimentale permettant d'obtenir un bilan matière. La conductimétrie ne convient pas car elle n'est pas assez sensible dans cette gamme de sursaturation.

Pour terminer, nous allons examiner les vitesses de croissance linéaire  $G_i$  calculées plus haut. On trouve la constante cinétique  $K_i$  en fonction du rayon des cristaux facilement avec la relation (6.7) en donnant à  $S$  la valeur de la sursaturation initiale. Les résultats sont indiqués dans le tableau 6.3. Ils sont bien cohérents pour les expériences réalisées avec l'ensemencement de deux cristaux de  $[> 800]$ . Quelle que soit la sursaturation, les constantes cinétiques  $K_i$  diminuent en fonction du rayon avec un bon accord dans les valeurs pour les deux expériences.

Il y a un rapport de  $10^3$  entre les vitesses de croissance linéaire de cristaux de rayon supérieur à 200 microns et celles de cristaux submicroniques. La croissance des cristaux secondaires submicroniques apparaît ainsi quasiment nulle. Dans le cas de l'ensemencement avec des cristaux de [Broyé], on note également une diminution globale des constantes cinétiques qui restent plus élevées. Par ailleurs,  $K_1$  est légèrement supérieure à  $K_2$  et  $K_3$  ; on peut expliquer cette irrégularité en remarquant que la tranche correspondant à  $K_1$  contient des cristaux entre 1 et 5 microns. Or le rayon des cristaux de [Broyé] appartient à cet intervalle.

Cette croissance plus forte pourrait être interprétée comme provenant de l'élaboration par broyage de cet ensemencement qui générerait des défauts cristallins permettant une croissance plus rapide. Mais si on effectue un bilan matière tenant compte uniquement de la croissance des cristaux d'ensemencement de [Broyé] (la distribution initiale considérée est celle obtenue en début d'expérience) et en utilisant les constantes cinétiques calculées, on trouve une masse précipitée dépassant d'un facteur supérieur à cent la masse maximale autorisée par la sursaturation. Pour ce type d'ensemencement, il faut donc rester très prudent car d'autres phénomènes interviennent probablement compliquant particulièrement l'analyse.

On peut penser naturellement au processus d'agglomération des petites particules et à la croissance de ces agglomérats. Certains suggèrent même dans la littérature qu'avec des ensemencements submicroniques, il y a agglomération sans germination secondaire [96]. L'augmentation du pourcentage de la tranche submicronique nous fait écarter cette hypothèse car l'agglomération aurait une tendance inverse si elle agissait seule. Quoi qu'il en soit, pour cet ensemencement, il ne faut pas prêter trop d'attention aux valeurs absolues des constantes cinétiques mais plutôt se limiter à constater leur diminution en fonction du rayon des cristaux.

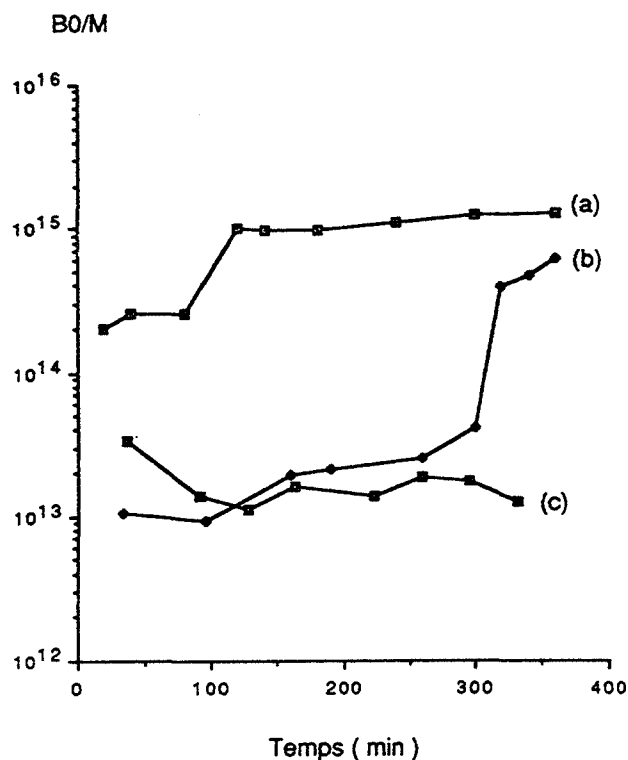


Figure 6.28 : Evolution de  $B_0/M$  en fonction du temps pour différentes conditions ( $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

- (a): 1 mg [Broyé] ;  $Si = 1,18$
- (b): 2 cristaux de  $[> 800]$  ;  $Si = 1,20$
- (c): 2 cristaux de  $[> 800]$  ;  $Si = 1,18$

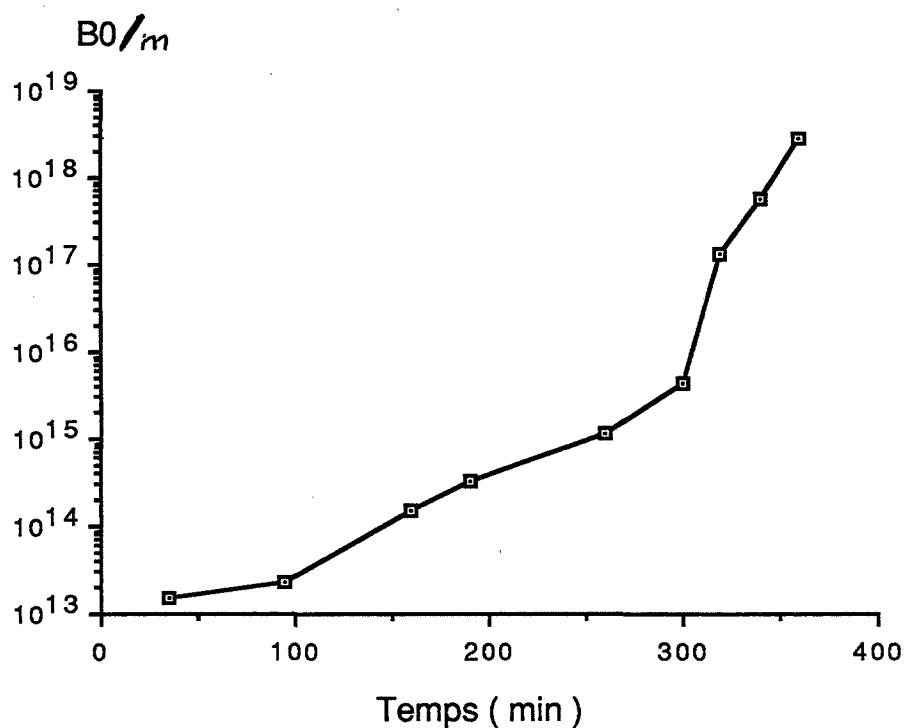


Figure 6.29 : Evolution de  $B_0/m$  en fonction du temps avec un ensemencement de 2 cristaux de  $[> 800]$  et une sursaturation initiale de 1,20 ( $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

Ensemencement		[Broyé]	[> 800]	[> 800]
Sursaturation		1,18	1,16	1,20
$K_i$	[0 - 1] $\mu\text{m}$	$3,9 \times 10^{-9}$	$8 \times 10^{-10}$	$8,7 \times 10^{-10}$
	[1 - 5] $\mu\text{m}$	$3,9 \times 10^{-8}$	$4,62 \times 10^{-9}$	$2,4 \times 10^{-9}$
	[5 - 14] $\mu\text{m}$	$2 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-8}$	$10^{-8}$
	[14 - 44] $\mu\text{m}$	$2 \times 10^{-8}$ (hypothèse)	$2 \times 10^{-8}$ (hypothèse)	$2 \times 10^{-8}$ (hypothèse)

Tableau 6.3 : Récapitulatif des constantes cinétiques calculées suivant les tranches granulométriques.

### 3.2.) UTILISATION DU SIGNAL DE TURBIDITE

#### 3.2.1.) Descriptif de la méthode

Nous allons entreprendre de déterminer directement la vitesse de germination secondaire. Nous avons vu dans les paragraphes précédents que les cristaux secondaires semblent apparaître à leur naissance avec un rayon inférieur au micron. Ils ont une croissance pratiquement nulle ce qui revient à considérer qu'ils ont toujours la même taille. En connaissant cette taille, si on utilise une méthode capable de mesurer à chaque instant la masse des cristaux de cette taille en suspension, on pourra déterminer en fonction du temps la vitesse de germination secondaire. On a vu au chapitre 2 que le signal de turbidité pouvait être relié au rayon d'un ensemble de cristaux de masse connue.

Il est aussi possible de tracer la courbe représentant le signal de turbidité en fonction de la masse de cristaux de rayon donné. Nous avons pour cela utilisé la même méthode de calcul. La courbe de la figure 6.30 est donc une véritable courbe étalon. Quand on possède la valeur du signal, il n'y a plus qu'à se reporter à la masse correspondante. Il reste à choisir le rayon des cristaux secondaires. L'étude au granulomètre laser montre que le rayon doit être inférieur ou égal à un micron. Le signal de turbidité est le plus sensible pour des rayons entre 0,5 et 0,75 micron.

Des rayons supérieurs au micron seraient en contradiction avec ce qui précède. Le choix d'un rayon inférieur ne convient pas car la turbidité est alors trop faible. La figure 6.30 permet bien de se rendre compte que la turbidité est nulle pour des rayons largement submicroniques. Il faudrait ainsi parfois supposer des masses précipitées trop importantes et incompatibles avec le fait que les variations de l'avancement mesuré par conductimétrie ne sont pas détectées. Nous avons admis que le rayon des cristaux secondaires était égal à 0,5 micron.

Cette méthode ne pose pas de problème particulier avec des cristaux d'ensemencement ayant un rayon tel que la turbidité n'est pas influencée. Il faut seulement ne pas chercher à calculer l'avancement de la précipitation à partir de la masse déterminée avec la courbe d'étalonnage car la croissance des cristaux d'ensemencement ne serait pas comptabilisée. La germination primaire doit également être écartée par le choix d'une sursaturation convenable pour ne pas entraîner d'erreur.

Si on prend des cristaux de [Broyé] comme ensemencement, le signal correspondant est composé des contributions de la répartition granulométrique de l'ensemencement dont la moitié (en masse) a un rayon inférieur à 5 microns. Les cristaux secondaires ayant un rayon influençant fortement le signal, celui-ci devient en fait rapidement représentatif de la germination secondaire seule. On peut donc également utiliser la méthode dans ce cas (avec une imprécision sans doute plus grande) et ce, d'autant mieux que le signal initial n'est pas trop différent de 1 volt.

#### 3.2.2.) Résultats

A titre d'exemples, on a représenté en figures 6.31, 6.32, 6.33 et 6.34 différentes courbes montrant l'évolution du nombre de cristaux secondaires en fonction du temps. L'influence de la sursaturation apparaît clairement pour des expériences réalisées avec des ensemencements de [50-80] (Figure 6.31) et de [Broyé] (Figure 6.32). La vitesse de germination secondaire est égale à la pente de ces courbes pour un instant donné.

On s'aperçoit en fin d'expérience que cette vitesse diminue jusqu'à s'annuler (observation de paliers) ou reste constante ; en aucun cas on ne remarque une augmentation alors que le nombre de cristaux en suspension augmente. Cela semble démentir l'hypothèse que les cristaux secondaires participent activement à la germination secondaire de nouveaux cristaux (sauf peut être pour les cristaux produits par "initial breeding"). Le ralentissement de la germination secondaire peut avoir plusieurs causes ; la sursaturation diminue donc le nombre d'irrégularités de surface propices à se détacher lors de chocs va aussi baisser. Les impuretés non contrôlées de fer en solution peuvent également fortement influencer la formation de cristaux à la surface et ce d'autant plus que la sursaturation diminue. Les figures 6.33 et 6.34 montrent le rôle des particules de silice (mécanisme de surface) et des chocs (agrégat cristallin de KDP dans de l'éthanol).

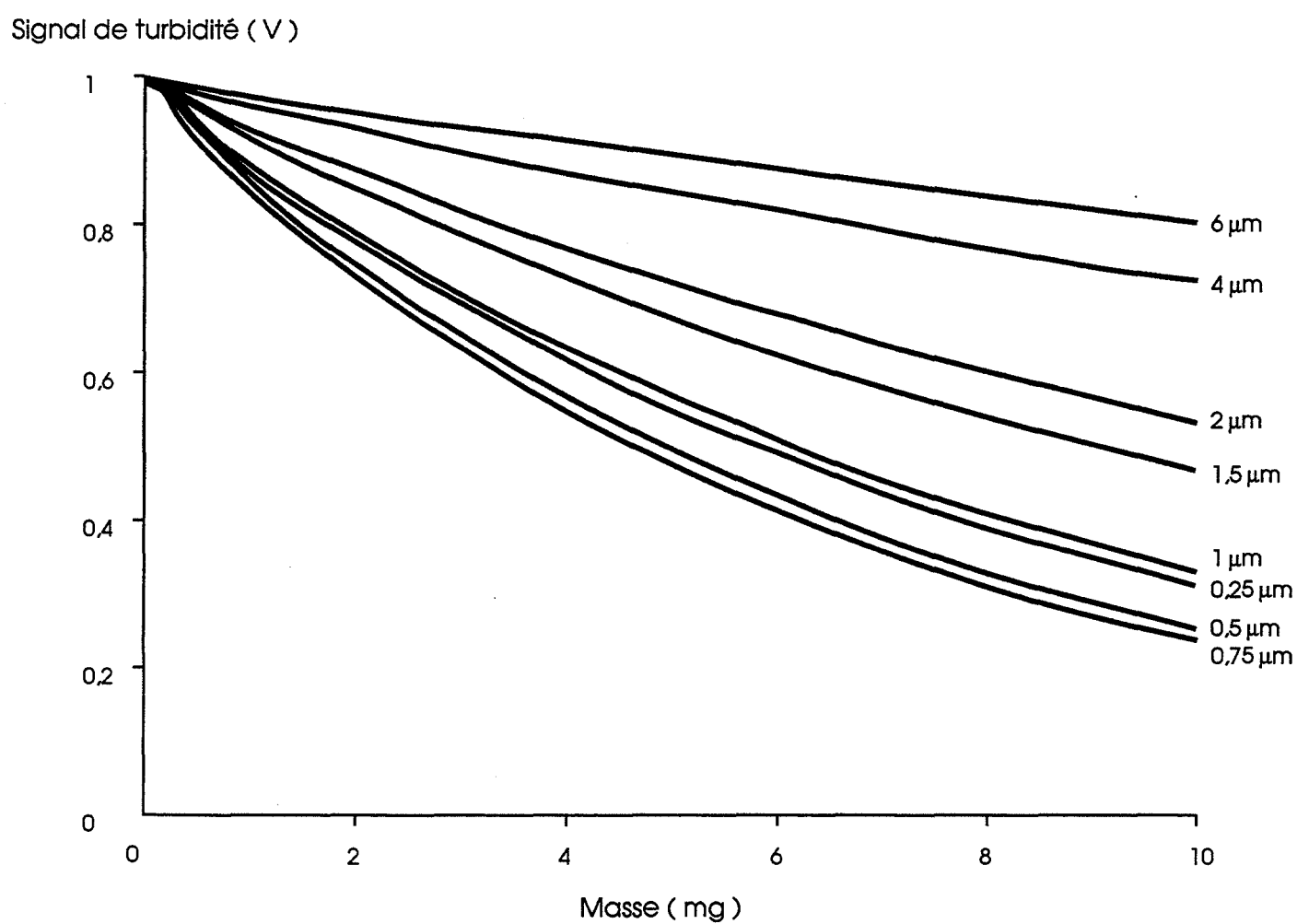


Figure 6.30 : Courbe théorique montrant l'influence du rayon des cristaux sur l'évolution du signal de turbidité en fonction de la masse de cristaux en suspension.

Nombre de cristaux secondaires .  $10^8$

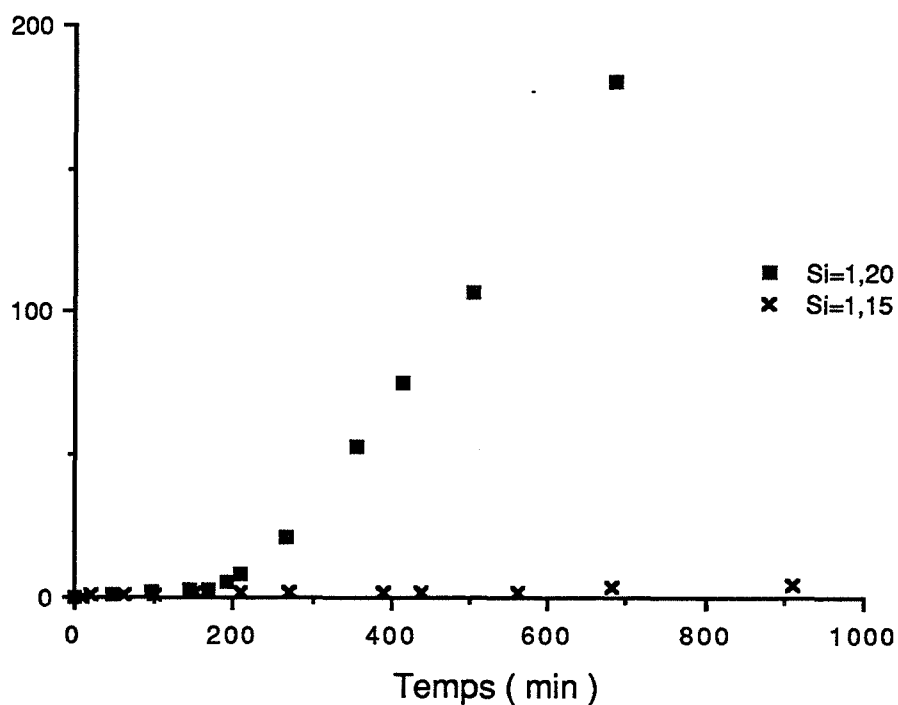


Figure 6.31 : Evolution du nombre de cristaux secondaires en fonction du temps pour deux sursaturations initiales avec un ensemencement de 5 mg de cristaux de [50-80] (500 t.min<sup>-1</sup>).

Nombre de cristaux secondaires .  $10^{-8}$

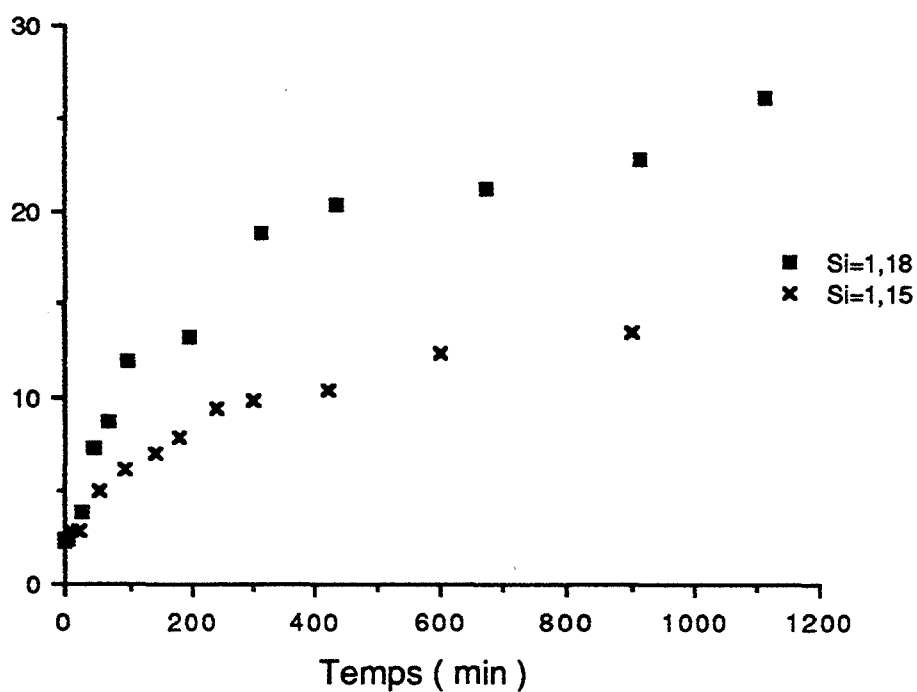


Figure 6.32 : Evolution du nombre de cristaux secondaires en fonction du temps pour deux sursaturations initiales avec un ensemencement de 5 mg de cristaux de [Broyé] (500 t.min<sup>-1</sup>).



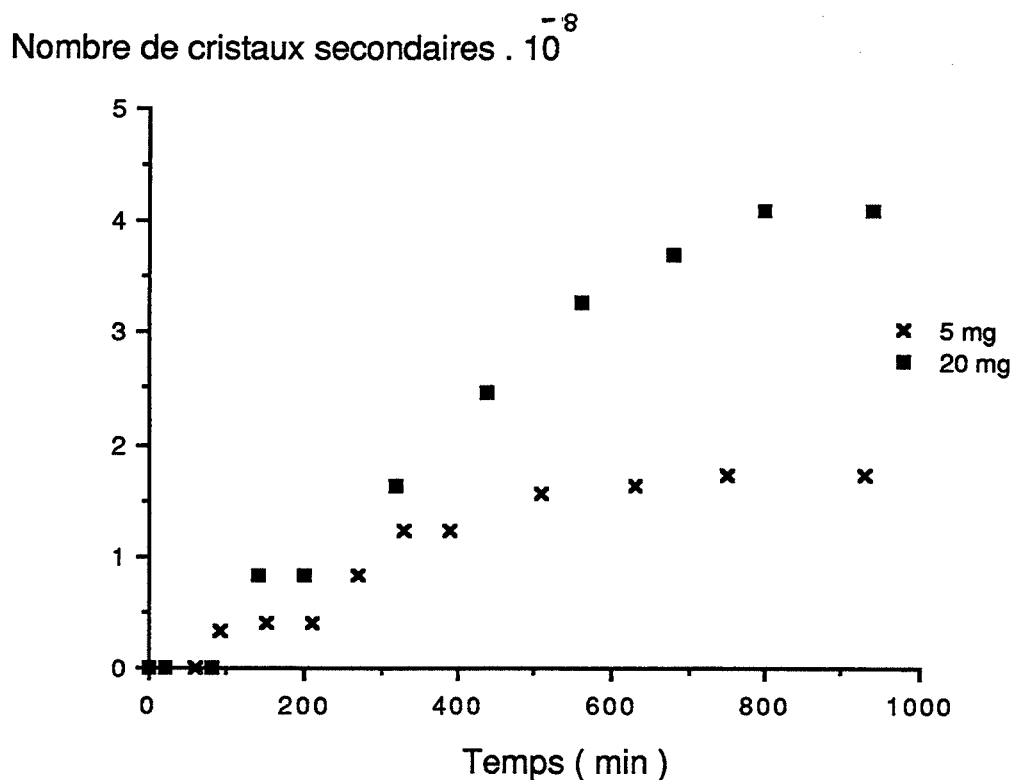


Figure 6.33 : Evolution du nombre de cristaux secondaires en fonction du temps pour différentes masses de particules de silice en suspension ( $Si = 1,15$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

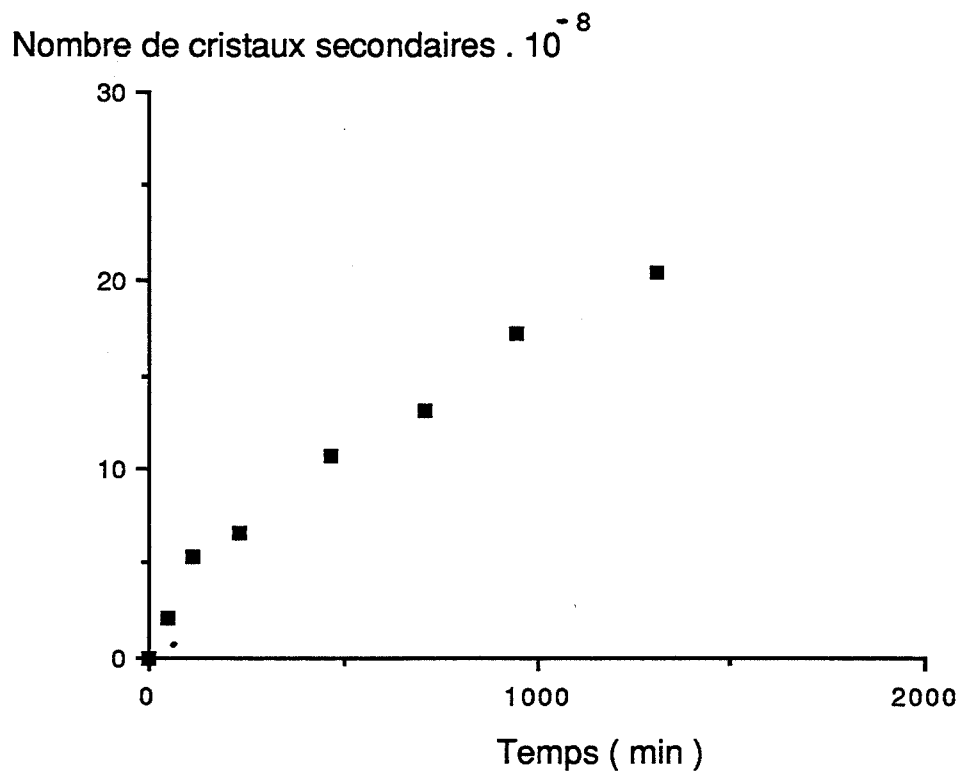


Figure 6.34 : Evolution du nombre de cristaux secondaires en fonction du temps en présence de deux agrégats cristallins dans de l'éthanol ( $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

Dans le tableau 6.4, on a reporté la vitesse maximale de germination secondaire pour chacune des courbes. Elle est estimée en nombre de cristaux secondaires produits par seconde ramené à un volume d'un litre.  $V_{s_{max}}$  se calcule de la façon suivante :

$$V_{s_{max}} = \frac{\Delta N}{\Delta t} \cdot \frac{20}{\rho V} \quad (6.23)$$

où  $\Delta N/\Delta t$  est la pente maximale des courbes,  $\Delta t$  étant exprimé en seconde,  $\rho$  et  $V$  sont respectivement la masse volumique du KDP et le volume d'un cristal de rayon égal à 0,5 micron. Le facteur 20 provient de la normalisation à un volume d'un litre. Les valeurs de ce tableau sont purement indicatives car elles correspondent à un ensemble de conditions expérimentales précises.

Nous disposons maintenant d'une méthode permettant d'étudier l'influence de l'aluminium sur la germination secondaire du KDP.

Sursaturation	1,18	1,15	1,20	1,15	1,15	1,15	éthanol
Nature de l'ensemencement	[Broyé]	[Broyé]	[50 - 80]	[50 - 80]	silice	silice	agrégat de KDP
Masse de l'ensemencement (mg)	5	5	5	5	5	20	?
Vitesse de germination secondaire maximale (nb de cristaux . s <sup>-1</sup> . l <sup>-1</sup> )	2,45 . 10 <sup>6</sup>	1,04 . 10 <sup>6</sup>	1,22 . 10 <sup>7</sup>	2,16 . 10 <sup>5</sup>	2,74 . 10 <sup>5</sup>	2,74 . 10 <sup>5</sup>	2,11 . 10 <sup>6</sup>

Tableau 6.4 : Exemples de vitesses maximales de germination secondaire observées pour différentes conditions expérimentales (500t.min<sup>-1</sup>).

## IV. INFLUENCE DE L'IMPURETE ALUMINIUM SUR LA GERMINATION SECONDAIRE DU KDP

### 4.1.) IMPURETES D'ALUMINIUM PRESENTES DANS LA SOLUTION

#### 4.1.1.) Expériences sans ensemencement

##### 4.1.1.1.) *Conductimétrie*

Nous avons déjà observé que la germination secondaire était possible dans une solution sursaturée contenant uniquement des cristaux formés en son sein par germination primaire. En présence d'aluminium en solution, le phénomène est parfois différent. Sur la figure 6.35, on a représenté l'évolution de l'avancement de la précipitation en fonction du temps pour diverses concentrations d'aluminium et une sursaturation initiale égale à 1,31.

Les courbes montrent des paliers finaux dont la valeur diminue quand la concentration d'aluminium augmente. La valeur atteinte dépend de la croissance des cristaux primaires et non pas de celle des cristaux secondaires dont on a vu qu'ils avaient une vitesse de croissance excessivement faible. Jusqu'à 10 ppm la germination primaire est presque immédiate mais on attend environ trente minutes pour voir les premiers cristaux apparaître avec 15 ppm. Dans tous ces cas, on observe la production de cristaux de germination primaire et, presque simultanément (on attend jusqu'à quinze minutes pour 15 ppm) la solution tend à devenir opaque : il s'agit alors de germination secondaire.

En fin d'expérience, l'opacité de la suspension est très grande jusqu'à 10 ppm, mais elle est nettement moins prononcée avec 15 ppm. Dans ce dernier cas, la sursaturation reste dans des valeurs plus élevées ; on a vu que la sursaturation favorisait la germination secondaire mais ici l'aluminium a manifestement un rôle aussi important. Il intervient en diminuant le nombre de cristaux primaires mais aussi en influant sur leur croissance.

On a réalisé la même expérience avec 20 ppm d'aluminium. Il a fallu attendre six heures pour apercevoir une douzaine de cristaux en suspension de rayon inférieur sûrement à 200 microns. Malgré une sursaturation toujours égale à 1,31, leur croissance a été bloquée (aucun développement n'a été constaté après 24 heures) et aucune germination secondaire ne s'est produite.

Deux explications sont possibles pour comprendre l'absence de germination secondaire : la croissance de ces cristaux étant bloquée rapidement, peu d'irrégularités peuvent se produire à la surface et ainsi donner naissance à des cristaux secondaires par des chocs. Ceux-ci ont d'ailleurs une probabilité assez faible d'avoir lieu vu le petit nombre de cristaux primaires. De plus l'aluminium tout en diminuant le nombre de cristaux primaires apparus au sein de la solution, a certainement un rôle inhibant important dans un mécanisme de création de germes secondaires sur une surface (comparable à de la germination primaire hétérogène dans sa première phase).

##### 4.1.1.2.) *Observation des cristaux*

Il est intéressant d'observer au microscope électronique à balayage les cristaux recueillis. Sur la figure 6.36, on s'aperçoit que les cristaux deviennent plus petits et réguliers quand la concentration d'aluminium diminue.

Leur taille est explicable en raisonnant sur leur nombre important qui contribue à les faire rapidement évoluer par la croissance globale vers des zones de plus faible sursaturation. Cette évolution s'effectue dans un temps si court qu'ils atteignent la zone où le blocage pour l'aluminium intervient sans s'être beaucoup développés. Ils passent presque sans transition d'une vitesse de croissance normale (l'influence des impuretés est quasi nulle à forte sursaturation) à un blocage de la croissance : la morphologie est alors assez régulière.

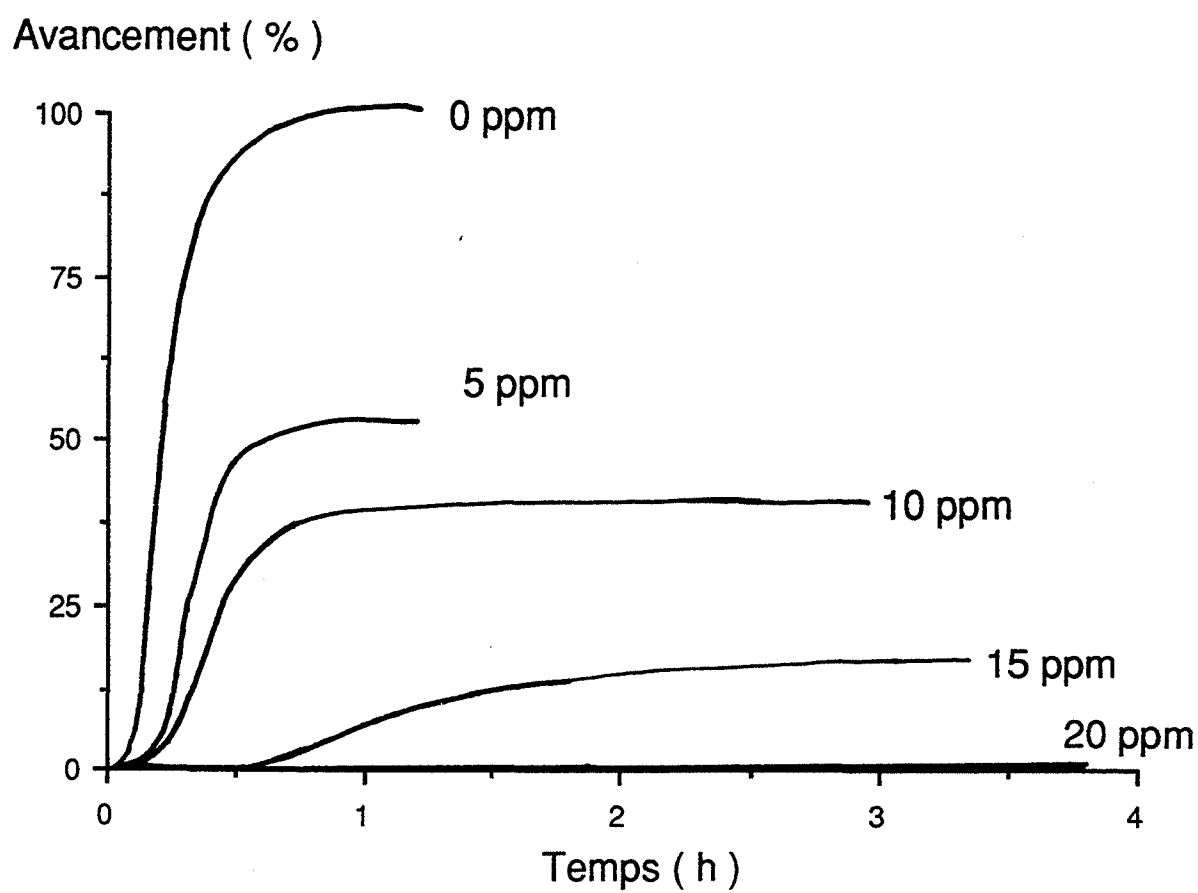


Figure 6.35 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur l'évolution de l'avancement en fonction du temps en absence d'ensemencement ( $Si = 1,31$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).



1mm

5 ppm



1mm

10 ppm



1mm

15 ppm

Figure 6.36 : Vues au MEB de cristaux recueillis après des expériences sans ensemencement pour différentes concentrations d'aluminium en solution ( $Si = 1,31 ; 500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

Pour une concentration d'aluminium plus élevée, la morphologie est très irrégulière car l'influence de l'aluminium s'est fait sentir sur leur croissance dès le début de l'expérience. Pourtant la germination secondaire est plus faible alors qu'on pourrait penser que les extrémités de ces cristaux seraient particulièrement aptes à donner des cristaux secondaires lors de chocs. Il faut peut-être penser que l'aire globale des cristaux primaires (vraisemblablement plus petite) est la cause déterminante de cet état de fait : il y a alors moins de chocs possibles et de formations de cristaux secondaires par un mécanisme de surface.

On peut également imaginer que la compétition entre l'aluminium et les unités de croissance normales de KDP s'exerce aussi pleinement : dans ce cas les germes secondaires de surface seraient plus nombreux à se former avec une concentration plus faible d'aluminium (même si on atteint alors une plus faible sursaturation finale).

#### **4.1.2.) Expériences avec un ensemencement de cristaux de [ $>800$ ]**

##### **4.1.2.1.) Conductimétrie**

Si on examine maintenant sur les figures 6.37 et 6.38 l'évolution de l'avancement en fonction du temps pour des précipitations réalisées avec des ensemencements de cristaux de [ $>800$ ], on voit que l'avancement progresse plus vite quand la concentration d'aluminium diminue quelle que soit la sursaturation initiale choisie. Ce résultat s'explique aisément en considérant la croissance des cristaux d'ensemencement en présence d'aluminium comme il a été vu au chapitre 5.

Avec 20 ppm et 35 ppm d'aluminium pour respectivement des sursaturations initiales de 1,215 et 1,31, on obtient environ une quinzaine de cristaux en aiguilles d'environ 0,5 mm de long. Ces cristaux proviennent du phénomène "d'initial breeding" et ils ont eu leur croissance rapidement bloquée par les fortes concentrations d'aluminium utilisées. Il ne s'agit pas de germination primaire car pour de telles solutions sursaturées aucun cristal n'apparaît s'il n'y a pas d'ensemencement. Ces cristaux provenant de "l'initial breeding" n'ont pu donner de cristaux secondaires à leur tour. Plusieurs raisons sont invocables : probabilité de chocs faible (peu de cristaux), irrégularités de surface et créations de germes secondaires de surface peu nombreuses (l'aluminium inhibe la croissance et la germination secondaire de surface).

Un fait est particulièrement intéressant : la germination secondaire (hors les cristaux "d'initial breeding") est possible dans des gammes de concentrations en aluminium où la germination primaire n'a pas lieu (par exemple au moins entre 22 et 27 ppm pour une sursaturation initiale de 1,31). Le mécanisme de germination secondaire par création d'un gradient de concentration en impuretés (voir Chap. 1) pourrait donc s'appliquer ici. Mais en fait, les autres mécanismes peuvent aussi fort bien expliquer ce fait : la croissance des cristaux d'ensemencement est certes faible mais elle existe (Figure 6.41).

De plus, un mécanisme de surface de type germination primaire hétérogène s'accommodant d'après la théorie (voir Chap. 1) de conditions énergétiques moins favorables qu'un mécanisme de germination primaire homogène reste tout à fait plausible si on fait l'hypothèse que les impuretés agissent sur la thermodynamique de la germination primaire.

##### **4.1.2.2.) Turbidimétrie**

Les figures 6.39 et 6.40 montrent que le nombre de cristaux secondaires produits dépend quelle que soit la sursaturation de la concentration en aluminium (ces courbes ont été obtenues à partir du signal de turbidité suivant la méthode utilisée en 3.2). Il a été vérifié que la germination primaire n'a jamais lieu pour les mêmes sursaturations et concentrations d'aluminium : il s'agit donc bien d'une mesure du nombre de cristaux de germination secondaire.

Avancement ( % )

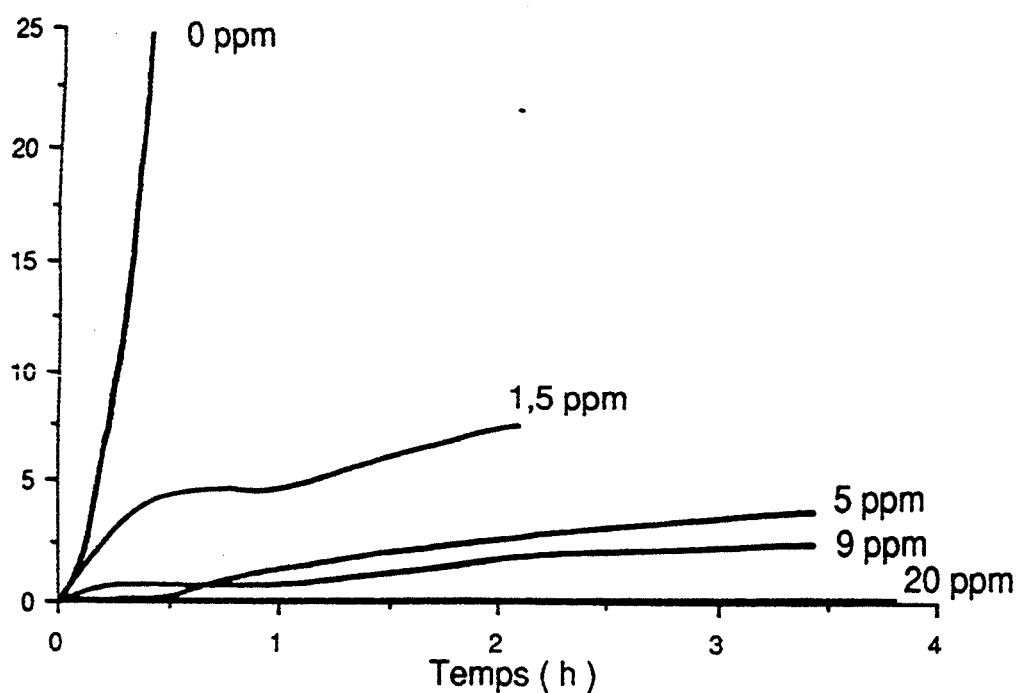


Figure 6.37 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur l'évolution de l'avancement en fonction du temps avec un ensemencement de 2 cristaux de  $[> 800]$  ( $Si = 1,215$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

Avancement ( % )

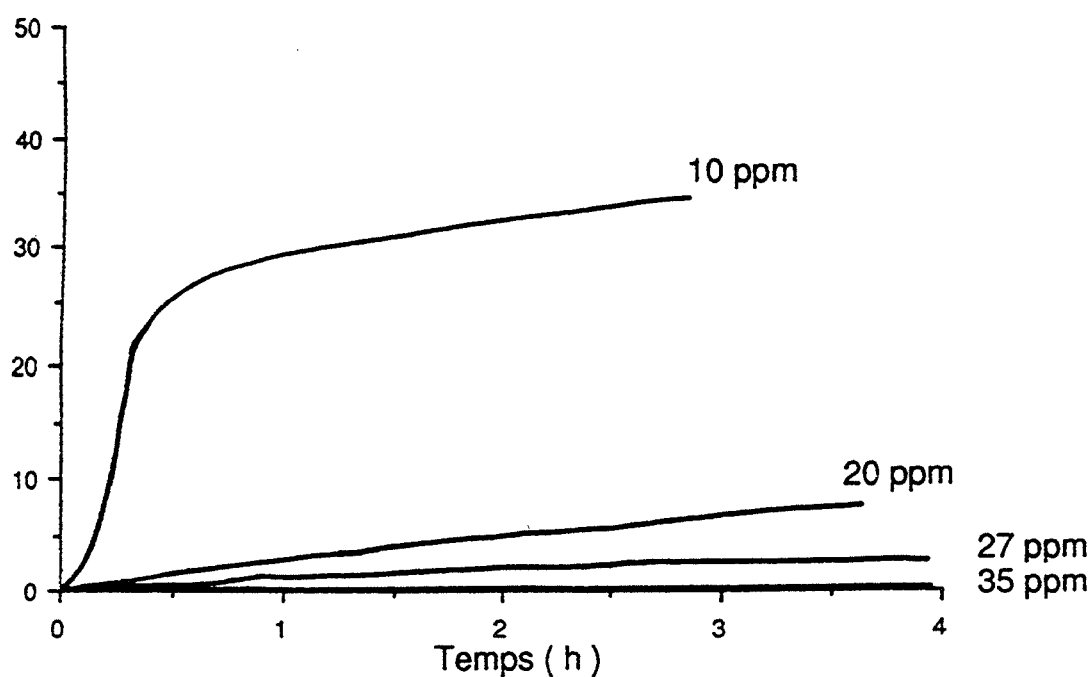


Figure 6.38 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur l'évolution de l'avancement en fonction du temps avec un ensemencement de 2 cristaux de  $[> 800]$  ( $Si = 1,31$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

Nombre de cristaux secondaires  $\cdot 10^{-8}$

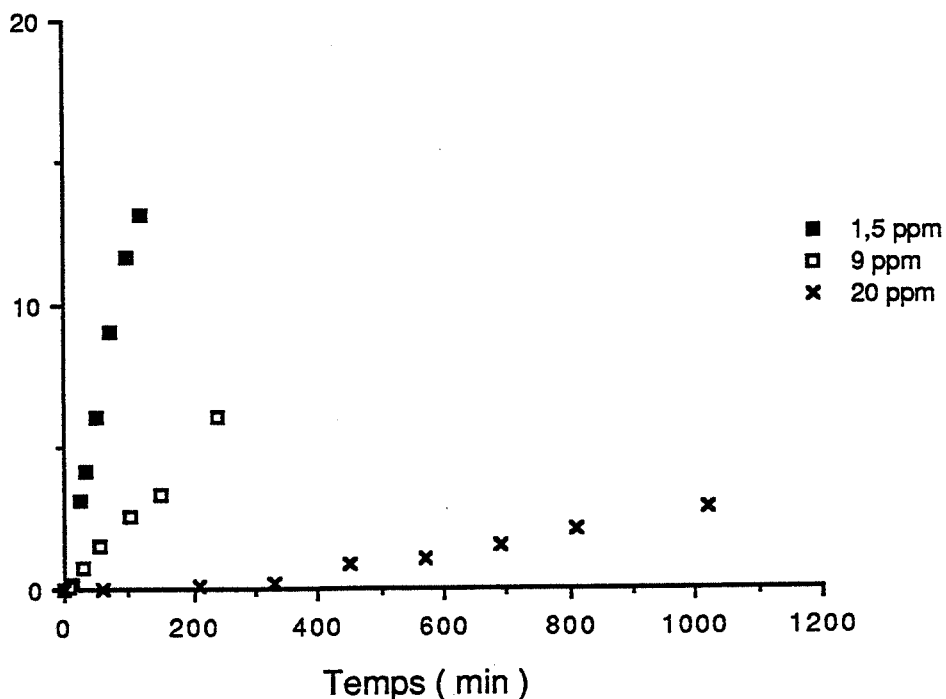


Figure 6.39 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur l'évolution en fonction du temps du nombre de cristaux secondaires avec un ensemencement de 10 cristaux de  $[> 800]$  ( $Si = 1,215 ; 500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

Nombre de cristaux secondaires  $\cdot 10^{-8}$

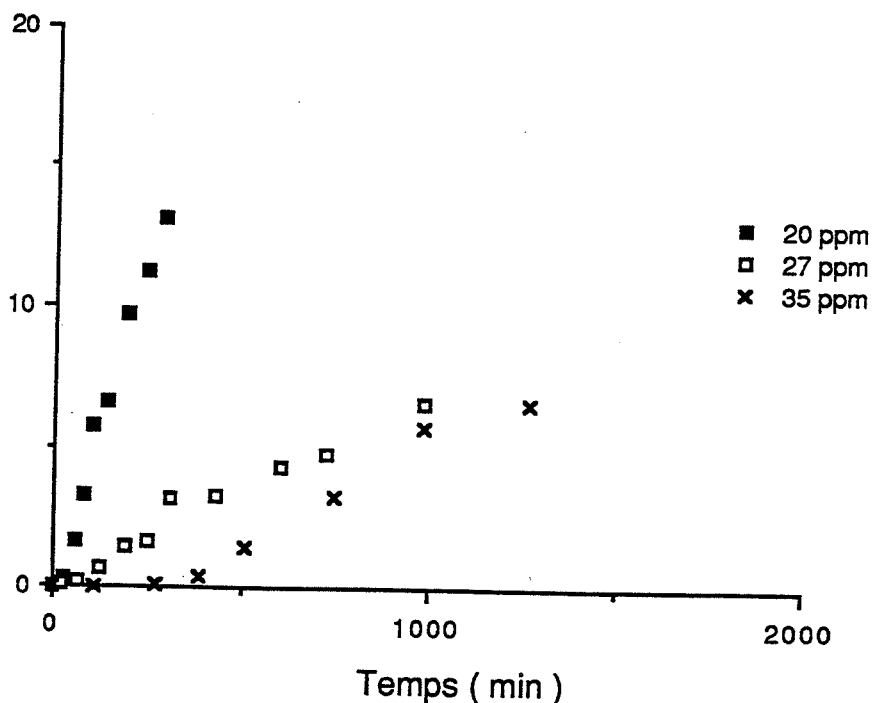


Figure 6.40 : Influence de la concentration d'aluminium en solution sur l'évolution en fonction du temps du nombre de cristaux secondaires avec un ensemencement de 10 cristaux de  $[> 800]$  ( $Si = 1,31 ; 500 \text{ t.min}^{-1}$ ).



#### **4.1.2.3.) Observation des cristaux**

Si on examine maintenant sur la figure 6.41 les vues générales des cristaux de  $[> 800]$  et les vues des extrémités de ces cristaux, on constate que lorsque la concentration d'aluminium est forte les cristaux d'ensemencement gardent leur aspect initial (la croissance est pour ainsi dire bloquée presque dès l'immersion). Dans les deux expériences, la sursaturation reste à peu près identique; leurs différences ne sont imputables qu'à leurs teneurs en aluminium différentes. Quand la concentration d'aluminium diminue, les cristaux ont des extrémités excessivement irrégulières qui ressemblent tout à fait aux modifications morphologiques observées pour la croissance de cristaux dans une solution stagnante contenant de l'aluminium (voir Chap. 5). Cette morphologie particulière provient d'une croissance qui n'a été que progressivement bloquée par les impuretés. On conçoit que ces structures soient fragiles et puissent lors de chocs libérer des cristaux secondaires en plus grand nombre.

#### **4.1.3.) Expérience complémentaire**

Une augmentation de la concentration d'aluminium diminue la vitesse de germination secondaire ; les trois expériences suivantes nous le montrent : on utilise un ensemencement constitué de sept cristaux de  $[> 800]$  et une sursaturation initiale égale à 1,22. Dans un premier cas, aucune impureté n'est utilisée. Dans les deux autres cas, on ajoute des quantités d'aluminium donnant des concentrations de 3 et 20 ppm en solution après avoir atteint une sursaturation de 1,19 où la germination primaire n'est plus possible. Les courbes de turbidité obtenues en fonction du temps sont représentées sur la figure 6.43.

Avec 3 ppm, la germination secondaire est ralentie seulement mais elle s'arrête presque immédiatement avec 20 ppm. Les cristaux recueillis sont observés au microscope électronique à balayage. Il s'agit de cristaux issus d'un processus de germination primaire avant que la sursaturation n'ait atteint 1,20. Ces cristaux ajoutés à ceux de l'ensemencement constituent les sources de cristaux secondaires. Au moment de l'introduction de l'aluminium, le nombre de cristaux primaires est statistiquement identique. Après l'introduction, on observe que l'avancement reste constant dans les deux cas : les cristaux conservent une taille à peu près identique (Figure 6.42) même s'ils ont des extrémités un peu plus irrégulières dans le cas d'une introduction de 3 ppm. En effet, le blocage de la croissance est plus progressif.

La différence observée dans les signaux de turbidité semble ne pas pouvoir provenir de conditions de chocs différentes: les aires sont pratiquement identiques et les irrégularités morphologiques découvertes pas assez prononcées pour intervenir si nettement. De plus avec 20 ppm, le blocage est quasi instantané. Cet exemple milite en faveur d'un rôle des impuretés sur le mécanisme de germination secondaire de surface : l'aluminium inhiberait totalement à une certaine concentration la formation de germes secondaires à la surface. Les exemples précédents (sans ensemencement, ensemencement de cristaux de  $[> 800]$ ) ont certes montré que la présence d'aluminium modifiait la morphologie des cristaux producteurs de cristaux secondaires. Mais ces irrégularités morphologiques ont des dimensions largement supérieures au rayon de 0,5 micron déterminé pour les cristaux secondaires. Il n'est pas sûr que des accidents topographiques de l'ordre du micron soient beaucoup plus facilement détachés de ces structures que de la partie massive du cristal.

#### **4.2.) IMPURETES D'ALUMINIUM CONTENUES DANS LES CRISTAUX D'ENSEMENCEMENT**

Nous voulons comparer la germination secondaire obtenue à partir de cristaux d'ensemencement de  $[> 800]$  respectivement purs et mis en contact avec l'aluminium. La préparation de ces derniers cristaux devra les modifier morphologiquement le moins possible afin de permettre une comparaison valable. Nous avons utilisé deux méthodes pour que l'aluminium soit contenu dans les cristaux d'ensemencement. Afin d'avoir une influence sur la germination secondaire, il semble plus logique de tenter de concentrer l'aluminium en surface.



1mm

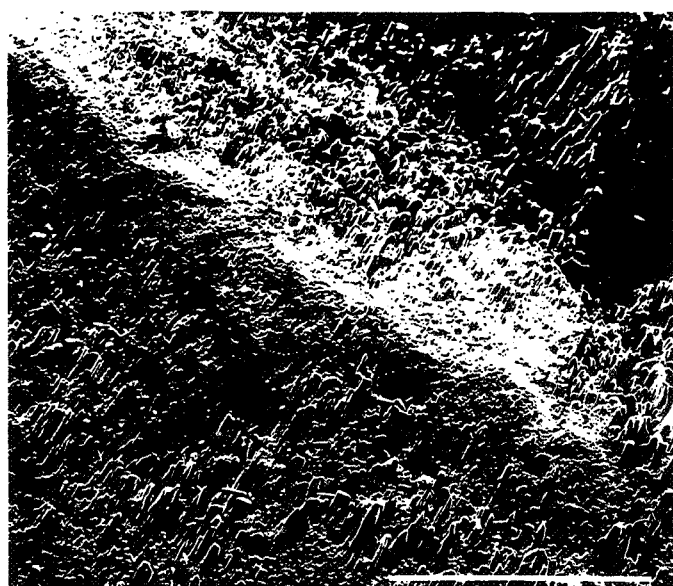


100 μm

20 ppm



1mm



100 μm

35 ppm

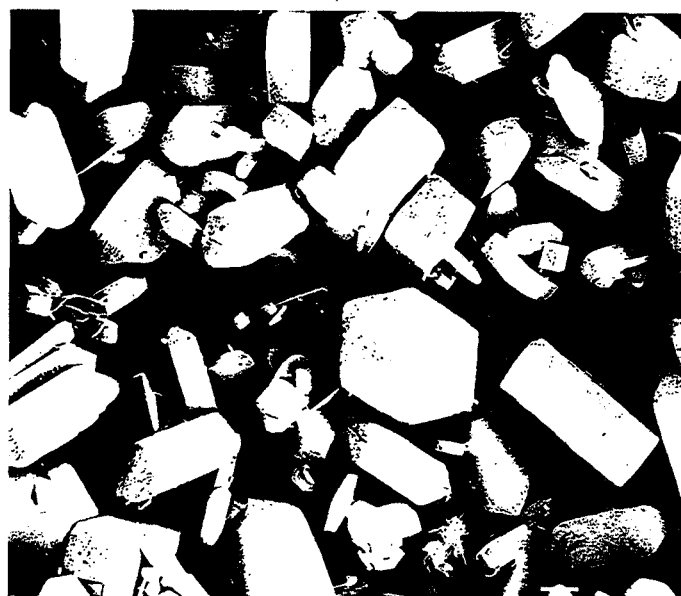
Figure 6.41 : Vues au MEB de cristaux d'ensemencement recueillis après des expériences avec un ensemencement de 10 cristaux de  $[> 800]$  pour différentes concentrations d'aluminium en solution ( $Si = 1,31 ; 500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

Partie gauche : vue générale

Partie droite : vue d'une extrémité



100  $\mu\text{m}$



100  $\mu\text{m}$

Figure 6.42 : Vues au MEB des cristaux recueillis après des expériences avec un ensemencement de 7 cristaux de  $[> 800]$  pour différentes conditions relatives à la concentration d'aluminium en solution ( $S_i = 1,22$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

Vue gauche : 2 ppm ajoutés quand  $S=1,19$

Vue droite : 20 ppm ajoutés quand  $S=1,19$

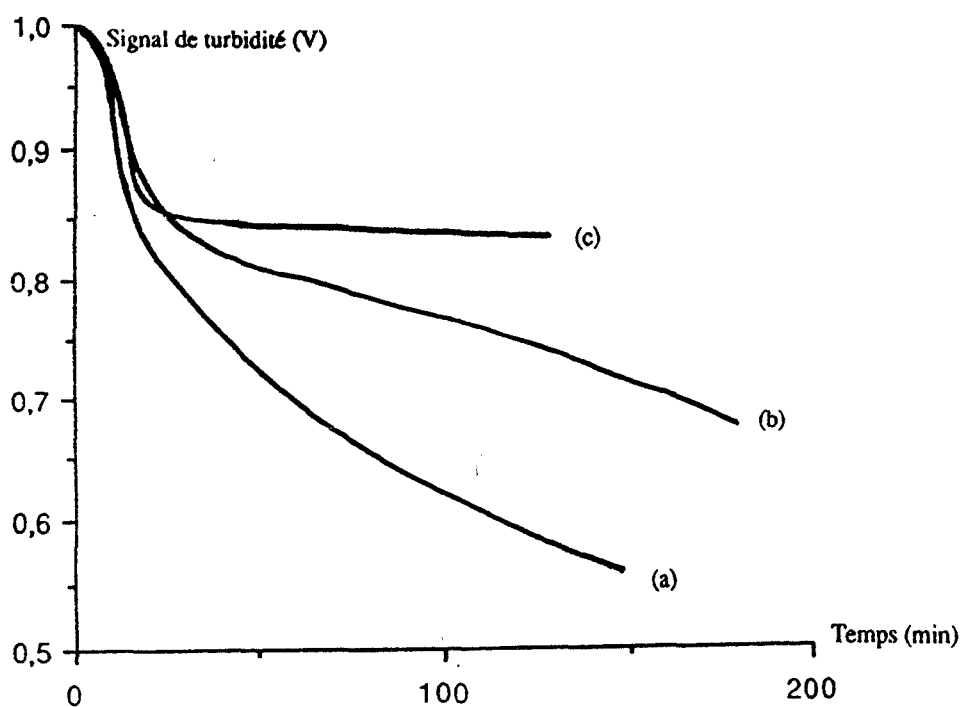


Figure 6.43 : Evolution du signal de turbidité en fonction du temps avec un ensemencement de 7 cristaux de  $[>800]$  pour différentes conditions relatives à la concentration d'aluminium ( $S_i = 1,22$  ;  $500 \text{ t.min}^{-1}$ ).

(a) : pas d'aluminium ; (b) : 2 ppm ajoutés quand  $S=1,19$  ; (c) : 20 ppm ajoutés quand  $S=1,19$

La première méthode consiste d'abord à fabriquer une solution saturée de KDP à 20°C contenant 50 ppm d'aluminium. Les cristaux de [ $> 800$ ] sont introduits dans la solution et prélevés après une journée pendant laquelle la solution est soumise à une vitesse d'agitation de 500 t.min<sup>-1</sup>. Dans la seconde méthode, on prépare une solution de KDP pur à 20°C dont la sursaturation est égale à 1,24. On place dans cette solution les cristaux de [ $> 800$ ] qu'on laisse croître pendant 5 minutes avec une vitesse d'agitation de 500 t.min<sup>-1</sup>. On ajoute alors 50 ppm d'aluminium dans la solution pour bloquer la croissance immédiatement. Les cristaux sont recueillis après une journée.

Les cristaux préparés par ces deux méthodes sont utilisés comme ensemencement pour des solutions de KDP ayant une sursaturation égale à 1,19 et la même vitesse d'agitation que pour leur préparation. Aucune différence significative n'est apparue dans la variation du signal de turbidité avec des cristaux d'ensemencement de [ $> 800$ ] traités, quelle que soit la méthode choisie.

Ce résultat n'est pas vraiment étonnant : d'abord il n'est pas du tout évident que de l'aluminium, indépendamment d'un processus de croissance, s'adsorbe assez fortement sur les cristaux de KDP de telle manière qu'une fois retirés de la solution, ceux-ci soient recouverts d'une quantité notable d'aluminium. Ensuite, si on peut estimer raisonnablement que l'aluminium s'intègre au réseau avec la deuxième méthode en réalisant le blocage de la croissance, il faut voir dans le résultat obtenu une certaine confirmation de nos hypothèses sur les mécanismes de la germination secondaire : le mécanisme de choc et de détachement d'irrégularités topographiques n'a pas lieu d'être influencé par la présence d'aluminium ; de même un mécanisme débutant par une phase où la germination primaire hétérogène se déroule sur une surface n'ayant qu'un rôle de support ne doit pas être affecté par la localisation de l'aluminium en surface.

La seule manière, indirecte celle-ci, de modifier la germination secondaire serait peut-être de préparer des cristaux de [ $> 800$ ] dans une solution sursaturée de KDP dans laquelle la concentration d'aluminium ajouté permettrait avant un blocage total une certaine croissance ; des irrégularités pourraient se former et donner ultérieurement plus de cristaux secondaires lors de chocs. Cette étude revient en fait à tester l'influence des accidents morphologiques des cristaux d'ensemencement sur la germination secondaire. On a pu voir dans ce chapitre que les conclusions n'étaient alors pas faciles à tirer.



## CONCLUSION

L'étude expérimentale et théorique pour le KDP des processus de germination primaire, germination secondaire et croissance nous a permis de déterminer l'influence de l'aluminium sur ces trois processus.

Le nombre de cristaux produits par germination primaire diminue en présence d'aluminium de même que la période d'induction augmente. La mesure de cette dernière ne nous semble pas une bonne méthode pour déterminer l'influence d'impuretés car des effets sur la croissance peuvent être attribués à un effet sur la germination primaire. Nous avons vérifié que la présence d'une agitation en solution favorisait ce processus.

L'étude de la croissance du KDP en milieu stagnant a montré que ce processus obéissait à un mécanisme mettant en jeu une étape cinétique limitante à la surface du cristal. Les conditions hydrodynamiques n'ont donc pas d'influence sur la croissance du KDP dans le domaine de sursaturation utilisé. L'aluminium a un double rôle sur la croissance : la vitesse de croissance linéaire des cristaux diminue jusqu'à devenir nulle et la morphologie de ceux-ci se caractérise par un allongement et la présence de nombreuses irrégularités. Les profils de concentration réalisés en spectroscopie de masse d'ions secondaires montrent que la concentration d'aluminium est maximale en surface et décroît fortement ensuite. L'influence de l'aluminium sur la croissance du KDP peut être envisagée à travers le rôle antagoniste de la sursaturation et de la concentration en aluminium.

Un modèle cinétique a été conçu pour corréler l'influence des impuretés sur la croissance d'une population monodispersée de cristaux; il est réalisé sans utiliser une description topographique particulière de la surface. Deux types d'unités de croissance sont mis en compétition pour l'intégration au réseau: des unités normales de croissance et des unités anormales contenant l'impureté. Deux séries de réactions sont envisagées: la première décrit l'intégration au réseau d'unités de croissance en solution et la seconde exprime le départ du cristal et le passage en solution d'unités du réseau. Il existe une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et ce modèle de présentation très générale.

Nous avons mis en évidence trois mécanismes de germination secondaire. Le premier a lieu lors de l'immersion des cristaux d'ensemencement par détachement de cristallites en surface. Le second est purement mécanique et fait intervenir l'érosion subie par les cristaux d'ensemencement lors des chocs. Enfin un dernier mécanisme semble lié au rôle de support joué par la surface: un cristal apparaîtrait à l'issue d'un processus de germination primaire hétérogène qui serait suivi d'un détachement de la surface à la suite de chocs ou de l'action du fluide.

L'étude combinée des résultats expérimentaux de granulométrie laser et de turbidimétrie nous a prouvé que les cristaux secondaires apparaissent en suspension avec une taille submicronique. Elle révèle également qu'il existe un rapport étroit entre la taille des cristaux et leur vitesse de croissance linéaire. Celle-ci diminue quand les cristaux sont plus petits ; elle devient pratiquement nulle pour des cristaux submicroniques. Cette constatation n'est pas valable pour les cristaux issus d'un processus de germination primaire ou pour les cristaux secondaires provenant de l'immersion des cristaux d'ensemencement.

La taille submicronique des cristaux secondaires ajoutée au fait que la turbidité est surtout sensible aux cristaux de cette taille nous a permis de calculer des vitesses de germination secondaire. L'influence de l'aluminium sur la germination secondaire du KDP a ainsi pu être démontrée ; s'il est certain que la germination secondaire diminue, les causes ne sont pas nettement éclaircies. Deux hypothèses sont possibles :

- les impuretés ralentissent la croissance du KDP et ainsi les irrégularités de surface susceptibles d'être détachées par des chocs sont moins nombreuses.
- les impuretés augmentent la difficulté de formation des germes secondaires du mécanisme de surface de la même manière qu'elles diminuent le nombre de cristaux primaires.

Il est possible d'améliorer notablement les moyens d'investigation de la germination secondaire en suivant l'évolution granulométrique des tranches de rayon inférieur à 10 microns. L'utilisation d'un granulomètre mettant en jeu la turbidité à différentes longueurs d'onde devrait pouvoir y contribuer efficacement. Le processus d'agglomération intervient probablement si on choisit des cristaux d'ensemencement de faible rayon. Un prolongement de cette étude pourrait être constitué par l'examen du rôle de ce processus dans les opérations de cristallisation.

## ANNEXE A : RUGOSITE D'INTERFACE

Dans la description des modèles de rugosité, on parlera de molécules ou d'atomes pour nommer les éléments de l'interface, en suivant la présentation des auteurs. En fait, ces modèles peuvent être décrits dans le cadre d'une analyse générale en employant indifféremment l'un ou l'autre terme.

### I. MODELE DE BURTON-CABRERA

Ces deux auteurs [24, 25] se sont attachés à résoudre le problème posé par la connaissance de la structure de la surface et plus exactement des différences de niveaux entre les atomes de la surface. A la température  $T$  égale à zéro, on considère  $U_0$  comme l'énergie potentielle par atome d'une surface parfaitement plane à l'équilibre et  $U$  celle d'une surface à l'équilibre pour une température  $T$ . On définit la rugosité de surface comme :

$$Sr = (U - U_0)/U_0$$

L'hypothèse du cristal de KOSSEL est utilisée. On considère un cristal cubique simple où seules les interactions aux plus proches voisins sont prises en compte. Les auteurs se réfèrent à une interface parallèle au plan (100) d'un tel cristal. Pour une surface idéalement plane, l'énergie potentielle de surface par atome est égale à  $\phi/2$ , ce qui correspond à une liaison disponible perpendiculaire à la surface. Si des atomes isolés sont placés à un niveau juste supérieur, des liaisons parallèles à la surface seront disponibles et apporteront chacune d'elle une contribution  $\phi/2$  à l'énergie potentielle de la surface.  $Sr$  sera donc égal au nombre moyen de liaisons par atome parallèles à la surface.

BURTON et CABRERA ont cherché à calculer l'évolution de  $Sr$  en fonction de la température. Ils se placent dans le cadre d'un modèle d'interface à une couche séparant une phase fluide au-dessus et une phase solide au-dessous constituée par un cristal de KOSSEL (Figure 1.7). Cette couche unique est alors décrite par un modèle de ISING bidimensionnel : le réseau est partagé en cellules de taille et de forme identique qui ne peuvent avoir que deux états : solide ou fluide.

L'avantage de cette description est de la relier aux travaux de ONSAGER [26] et WANNIER [139] sur la transition ferromagnétique. Avec les hypothèses choisies, la fonction de partition des énergies est déterminée exactement, sans avoir à imposer l'égalité des énergies  $\phi_x$  et  $\phi_y$  dans les deux directions cristallographiques. On peut tracer la courbe de la rugosité  $Sr$  en fonction de la température dans le cas où  $\phi_x$  et  $\phi_y$  sont égales (Figure A.1). Elle possède une tangente verticale pour une valeur de température  $T_c$  appelée d'ordinaire température de transition. Les auteurs qualifient l'interface de rugueuse au-dessus de  $T_c$  et de lisse en-dessous de  $T_c$ . Si  $T$  est très inférieure à  $T_c$ , l'expression de  $Sr$  devient :

$$Sr = 4 \exp (-2\phi/K_B \cdot T)$$

où  $K_B$  est la constante de BOLTZMAN. Comme le terme exponentiel représente la probabilité d'exciter un atome vers la couche de rugosité, on en déduit que seuls des atomes isolés seront à la surface d'une surface plane du cristal si  $T$  est très inférieure à  $T_c$ . Pour d'autres surfaces (par exemple (1,1,0) pour un cristal cubique simple), on devra considérer dans une des deux directions une interaction aux seconds plus proches voisins ce qui revient à prendre  $\phi_x$  différent de  $\phi_y$ . Dans ce cas la température de transition est toujours plus faible et tend vers zéro si une des deux énergies est infiniment plus petite que l'autre.



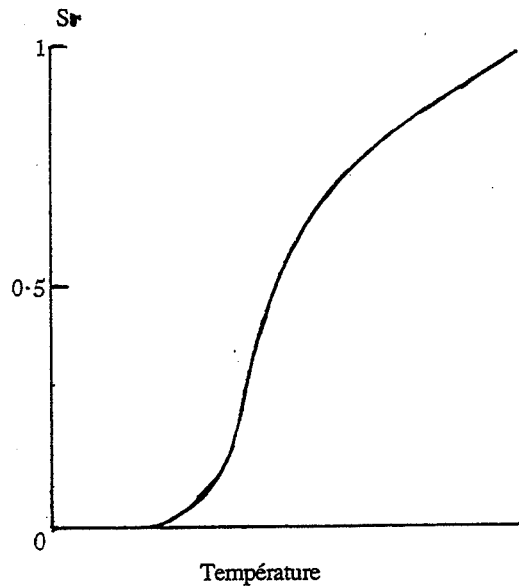


Figure A.1 : Variation de la rugosité d'interface en fonction de la température suivant le modèle de BURTON-CABRERA (D'après [25]).

On peut faire deux remarques principales concernant cette étude : elle ne prend pas en compte l'influence du fluide et elle n'autorise que deux niveaux aux atomes de la surface. La généralisation de la méthode d'ONSAGER à plus de deux niveaux étant trop difficile, BURTON et CABRERA ont utilisé l'approximation de BËTHE [140] pour trouver la valeur de la température de transition lorsque un nombre plus important de niveaux est permis. Les valeurs obtenues, qu'ils interprètent comme des températures de transition, sont toujours plus élevées que celle obtenue par la méthode d'ONSAGER pour deux niveaux et décroissent quand on passe de deux à trois niveaux pour se stabiliser ensuite.

Dans le cas d'interfaces solide-gaz, les surfaces resteront donc lisses pour toutes les températures en-dessous du point de fusion sauf si  $\phi_x$  et  $\phi_y$  ont des valeurs très différentes (grande anisotropie). Pour le cas des interfaces solide-bain fondu, la surface sera rugueuse en-dessous du point de fusion.

## II. MODELE DE JACKSON

L'auteur a étudié le degré de rugosité d'une surface en prenant en compte la nature du milieu adjacent à la surface du cristal [27]. Cette surface est considérée comme initialement plane et en contact à l'équilibre  $T_e$  avec sa propre phase vapeur ou son propre bain fondu. Des atomes de ces milieux sont individuellement ajoutés à cette surface et on examine la variation d'énergie de la surface  $\Delta F$  en fonction du rapport  $NA/N$  où  $N$  est le nombre total de sites de la surface et  $NA$  le nombre d'atomes ajoutés. Il s'agit aussi d'un modèle d'interface à une couche (Figure 1.7).

Le calcul fait intervenir uniquement les liaisons aux plus proches voisins et utilise l'approximation de BRAGG-WILLIAMS. Celle-ci consiste à considérer une distribution aléatoire des atomes parmi les sites malgré les interactions atomiques et un nombre moyen d'interactions. La figure A.2 montre la variation de  $\Delta F/N \cdot K_B \cdot T_e$  en fonction de  $NA/N$  où  $\Delta F/N \cdot K_B \cdot T_e$  est la variation d'énergie libre relative. La valeur nulle pour  $\Delta F$  correspond à l'état d'une surface atomiquement plane.

On montre que :

$$\frac{\Delta F}{N \cdot K_B \cdot T_e} = g(\alpha, N_A, N) \text{ avec } \alpha = \left( \frac{L}{K_B \cdot T_e} \right) \cdot f_k \quad (\text{A.1})$$

où  $L$  est la chaleur latente du processus de changement de phase (sublimation ou fusion) et  $f_k$  un facteur cristallographique, nommé facteur de JACKSON, qui est la fraction en premiers voisins contenus dans un plan parallèle à la surface cristalline considérée.

On distingue deux cas :

- $0 \leq \alpha \leq 2$  : l'énergie libre est minimale quand il y a autant de sites occupés par des atomes que de sites libres ( $N_A/N$  est égal à 0,5) : il s'agit d'un interface de rugosité maximale.
- $\alpha \geq 2$  : le minimum en énergie libre est obtenu pour des surfaces pratiquement planes ; on est alors en présence d'un interface lisse.

D'après cette étude les interfaces solide-vapeur seraient généralement lisses alors que les interfaces solide-bain fondu seraient souvent rugueux.

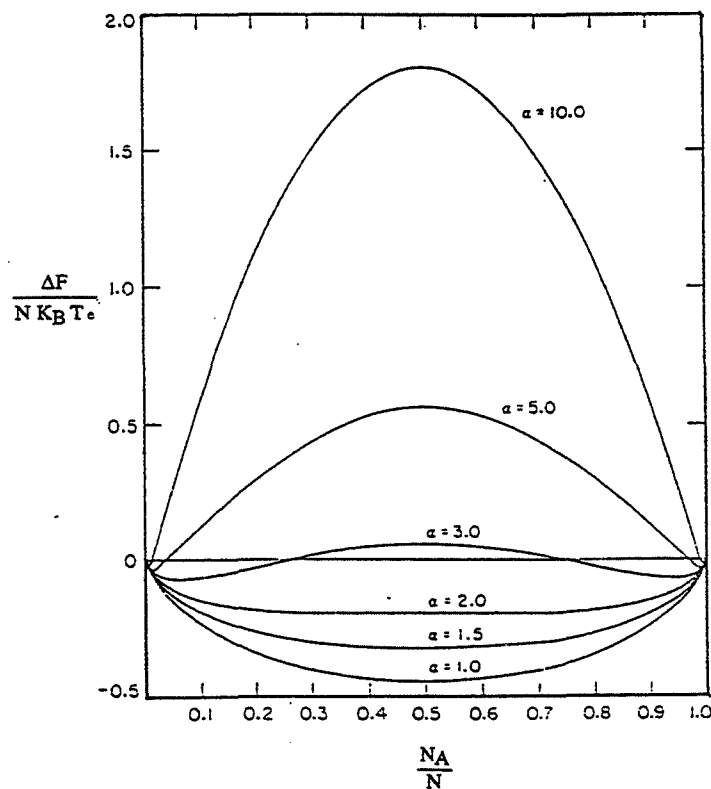


Figure A.2 : Variation de l'énergie de surface en fonction de la rugosité d'interface suivant le modèle de JACKSON (d'après [27]).

### III. MODELE DE MUTAFTSCHIEV

Cette étude appartient aux modèles d'interfaces à deux couches où deux niveaux seulement sont permis par rapport à une surface plane [28]. La couche supérieure comprend des molécules de gaz absorbées et la couche inférieure est une phase solide comportant des lacunes (Figure 1.7). L'examen de la rugosité de surface s'effectue par le biais d'une recherche des isothermes en molécules adsorbées et en lacunes suivant la sursaturation de la phase vapeur.

On considère la variation d'enthalpie libre de la surface lorsque elle passe d'un état où elle est lisse à un état où elle contient des molécules adsorbées et des trous dont les degrés de recouvrement sont respectivement  $\theta^+$  et  $\theta^-$ . Le calcul ne prend en compte que les liaisons aux plus proches voisins tout en faisant également intervenir l'approximation de BRAGG-WILLIAMS. On traite symétriquement une molécule adsorbée et un trou qui contribuent pour une part égale à l'énergie potentielle de surface. On obtient l'isotherme en  $\theta^+$  suivant :

$$K_B \cdot T \cdot \ln \frac{\theta^+}{1 - \theta^+ - \theta^-} = \frac{-w}{2} (1 - 2\theta^+) + \Delta\mu$$

où  $w$  est l'énergie de liaison totale de la molécule avec ses plus proches voisins dans le plan de la surface et  $\Delta\mu$  la sursaturation (différence des potentiels chimiques par molécule de la phase vapeur et du cristal). L'isotherme en  $\theta^-$  est d'une forme symétrique. Une température critique  $T_c$ , au-dessus de laquelle l'interface est qualifié de rugueux pour une sursaturation quelconque, est donnée par la relation :

$$\frac{w}{K_B \cdot T_c} = 4$$

On remarque qu'à l'équilibre  $\theta^+$  et  $\theta^-$  sont égaux (on retrouve la relation (A.1) de JACKSON) mais que lorsque la sursaturation croît  $\theta^+$  devient supérieur à  $\theta^-$  ce qui contribue à rendre la surface asymétrique. Quelle que soit la température, même en-dessous de  $T_c$ , l'interface sera également rugueux si la sursaturation dépasse une valeur critique  $\Delta\mu$ .

### IV. MODELE DE TEMKIN

TEMKIN [29] s'est intéressé à l'équilibre d'un interface cristal-bain fondu. L'auteur considère la face (100) d'un cristal de KOSSEL où seules les liaisons aux plus proches voisins seront prises en compte. Les atomes seront autorisés à occuper des positions sur un nombre de niveaux qu'on choisit arbitrairement et qui n'est pas limité (Figure 1.7). Le modèle SOS (Solid On Solid) cas particulier d'un modèle de ISING, va être utilisé. Il exclut la possibilité d'observer des atomes isolés de la phase solide dans la phase fluide de même que des inclusions fluides dans le volume du cristal. Une deuxième hypothèse est celle de l'approximation de BRAGG-WILLIAMS.

Si on examine la largeur maximale de l'interface, le calcul montre qu'elle dépend d'une valeur  $\delta$  :

$$\delta = 4w/K_B \cdot T_M$$

où  $T_M$  est la température de fusion.

On observe que si  $\delta$  diminue, l'interface voit sa largeur et par la même sa rugosité croître : les atomes se positionnent sur un nombre de niveaux plus important. La rugosité  $S_r$  est définie par :

$$S_r = \frac{\Delta F}{N \cdot w}$$

où  $\Delta F$  est la variation d'énergie libre d'une transformation permettant de passer d'un état initial caractérisé par une interface lisse à un état final avec une interface d'une certaine rugosité.  $N$  représente le nombre d'atomes par couche.

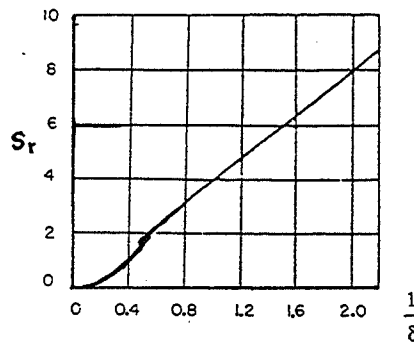


Figure A.3 : Variation de la rugosité en fonction du paramètre  $\delta$  suivant le modèle de TEMKIN (d'après [29]).

Sur la figure A.3, on remarque un point d'inflexion pour la valeur  $1/\delta$  égale à 0,41. TEMKIN observe également [144] que l'interface devient rugueuse si à partir d'une situation d'équilibre on atteint une sursaturation critique de la phase fluide, tous les autres paramètres étant gardés constants.

## V. SIMULATIONS SOS D'UN INTERFACE ET PROPRIETES THERMODYNAMIQUES

### V.1.) GENERALITES

Le modèle SOS permet une description facile d'une interface. Celui-ci peut être décrit comme la juxtaposition sur une surface d'empilements de hauteurs différentes. Chaque configuration de surface est caractérisée par des séries de triplets  $(x, y, z)$  où  $x$  et  $y$  repèrent la position de l'empilement et  $z$  sa hauteur qui peut varier de  $-\infty$  à  $+\infty$ . A partir de ce modèle, des calculs de mécanique statistique [29] permettent de déterminer notamment des valeurs moyennes de rugosité de surface, d'énergies libres de surface évaluées à partir d'un très grand nombre de configurations. Mais ces calculs souffrent de l'utilisation de l'approximation de BRAGG-WILLIAMS.

On va donc mettre en oeuvre des simulations informatiques, dites de MONTE-CARLO, permettant de générer un nombre énorme de configurations. Des valeurs thermodynamiques seront obtenues en situation d'équilibre ou comme nous le verrons par la suite en situation hors d'équilibre c'est-à-dire de croissance. Ces simulations ont été faites à partir d'une surface (001) d'un cristal de KOSSEL en considérant les liaisons aux plus proches voisins.

Le facteur  $\alpha$  joue un grand rôle pour l'étude de ces surfaces. Il est défini par :

$$\alpha = \frac{4w}{K_B \cdot T} \text{ avec } w = \phi_{sf} - 1/2 (\phi_{ss} - \phi_{ff})$$

où  $\phi_{sf}$ ,  $\phi_{ss}$  et  $\phi_{ff}$  sont respectivement les énergies de liaisons solide-fluide, solide-solide et fluide-fluide.

## V.2.) ENERGIE LIBRE D'UNE MARCHE CRISTALLINE ET TRANSITION DE RUGOSITE

La notion de transition de rugosité peut s'aborder de manière purement descriptive ou bien thermodynamique. Dans ce cas, les fonctions thermodynamiques elles-mêmes ou leurs dérivées par rapport à la température possèdent à une température  $T_r$ , dite température de rugosité, une discontinuité ou une valeur infinie. Ces deux aspects sont résumés dans les travaux de GILMER-LEAMY [30]. La figure A.4 montre que pour deux valeurs de température (une au-dessus, l'autre en-dessous de  $T_r$ ), l'interface peut être bien différente. Les marches de la figure a) correspondent aux conditions initiales imposées à la surface ; elles ne sont plus visibles sur la figure b) car la rugosité est trop grande.

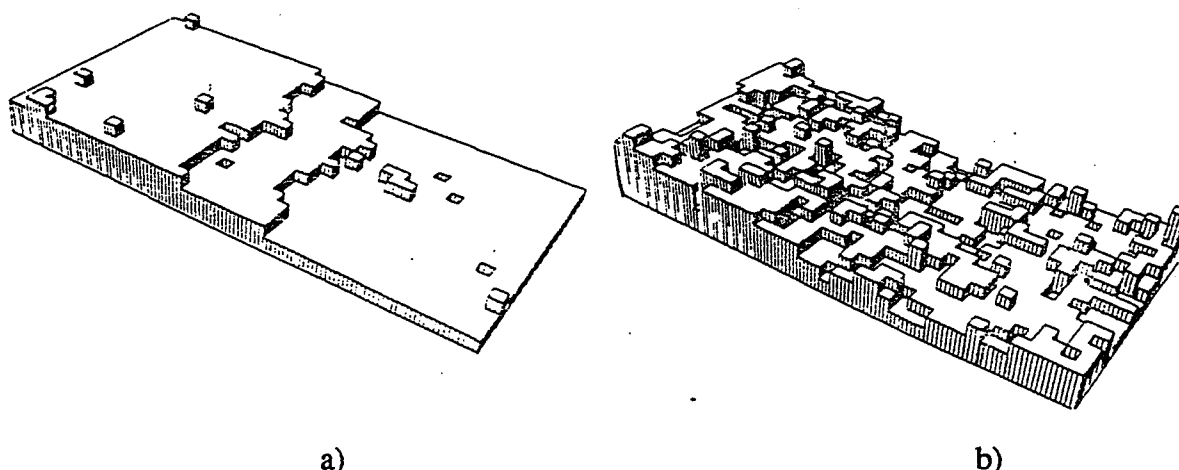


Figure A.4 : Aspect d'un interface obtenu par simulation pour deux valeurs de température  $T$   
a)  $T < T_r$       b)  $T > T_r$       (d'après [30]).

Parallèlement, ils montrèrent (Figure A.5) l'existence d'une transition de rugosité en représentant l'énergie libre d'une marche en fonction de la température.

Les simulations entreprises par SWENDSEN [32] permirent de mettre en évidence une transition de rugosité à partir des valeurs calculées de chaleur spécifique, de largeur d'interface et d'énergie libre de marche. On observe sur des simulations [31] la transformation d'un interface lisse en interface rugueux pour une même valeur du facteur  $\alpha$  si on augmente suffisamment la sursaturation.

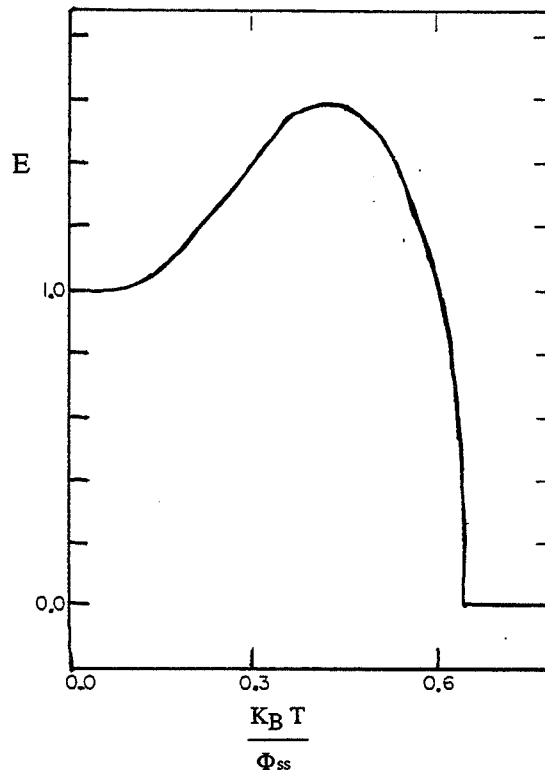


Figure A.5 : Variation de l'énergie libre d'une marche en fonction de la température (d'après [30]).

## VI. CONCLUSIONS SUR LA TRANSITION DE RUGOSITE

La démonstration de BURTON et CABRERA sur l'existence d'une transition de rugosité nous procure un résultat important. Mais ce résultat établi à partir d'un modèle de ISING à deux dimensions pose de grandes difficultés pour le généraliser dans le cas d'un interface à plus de deux niveaux à partir d'un modèle de ISING à trois dimensions. TEMKIN dans son modèle à plusieurs couches n'a pas trouvé de véritable transition.

Il est également difficile de donner une assise théorique aux transitions de rugosité constatées dans les simulations. Néanmoins, VAN BEIJEREN [141] à partir d'un modèle SOS adapté à un cristal cubique centré réussit à démontrer l'existence théorique d'une transition de rugosité en utilisant par analogie la solution du modèle "six-vertex" dont la solution exacte est connue [142]. Il y a une transition de phase d'ordre infini c'est-à-dire si  $\gamma$  est l'énergie libre d'une marche, on a quelque soit l'entier  $n$  :

$$\frac{d^n \gamma}{dT^n} = 0$$

quand  $T$  tend vers  $T_r$  ou lui est supérieure. Dans le tableau A.1 suivant, on représente différentes valeurs de  $\Phi_{ss}/K_B T_r$  ou  $\Phi_{ss}$  est l'énergie de liaison solide-solide. Afin de pouvoir comparer les résultats des simulations et des estimations théoriques, on se placera dans le cas d'un interface solide-vapeur ou solide-bain fondu d'une face (001) d'un cristal cubique simple (sauf pour VAN BEIJEREN). Dans ce cas les interactions solide-fluide et fluide-fluide sont négligeables.

Déterminations théoriques	$\frac{\sigma_{ss}}{K_B \cdot T_r}$	Simulations	$\frac{\sigma_{ss}}{K_B \cdot T_r}$
BURTON-CABRERA (ONSAGER) [25]	1,76	LEAMY-GILMER [30]	1,56
(BETHE : 2 et 3 niveaux) [25]	1,39 - 1,60	GILMER-BENNEMA [35]	1,60
TEMKIN [29]	1,22	SWENDSEN [32]	1,74
JACKSON [27]	1		
MUTAFSCHIEV [28]	1		
VAN BEIJEREN [141]	1,39		

Tableau A.1 : Comparaison des transitions de rugosité suivant les modèles ou les simulations.

Avec les températures de croissance utilisées, on peut s'attendre au vu des études que pour le même composé, l'interface soit lisse pour une croissance à partir d'une phase vapeur et rugueux pour une croissance à partir d'une phase en fusion.

## VII. CALCUL DU FACTEUR DE RUGOSITE $\alpha$ POUR UN SYSTEME SOLIDE-SOLUTION

Les simulations SOS classiques sont peu adaptées aux cas d'interfaces solide-solution. En effet les interactions soluté-solvant et les adsorptions possibles de solvant ne sont pas prises en compte. Certains auteurs [143] ont essayé de modifier le modèle SOS ; ils ont considéré des cellules fluides comportant une fraction  $x_s$  de molécules de soluté et  $(1 - x_s)$  de molécules de solvant en faisant l'hypothèse d'une homogénéité parfaite de la solution jusqu'au niveau des cellules : c'est le modèle de "grey-sea".

Ils utilisent également le modèle du "chaos" pour déterminer la chaleur dégagée par la dissolution de particules de solide dans une solution presque saturée ; dans ce modèle les particules de soluté sont autorisées à se déplacer librement dans une phase fluide qui n'est plus compartimentée en cellules. On obtient après calcul la valeur de  $\alpha$  suivante :

$$\alpha = f_k \cdot (1 - x_{s \text{ eq}})^2 \cdot (-\ln x_{s \text{ eq}} + \Delta F)$$

où  $f_k$  est le facteur cristallographique défini par JACKSON et  $x_{s \text{ eq}}$  la fraction en soluté d'une solution saturée.  $\Delta F$ , compris entre 1 et 2,5, est du à la différence entre les énergies libres internes des particules de solide et de soluté. Une remarque intéressante est à faire : un composé très soluble ( $x_s$  grand) aura une grande rugosité ( $\alpha$  faible) et inversement.

## ANNEXE B : TURBIDITE

Les propriétés optiques d'un milieu dépendent en grande partie de son indice de réfraction et tant que celui-ci est uniforme, la lumière traversant le milieu n'est pas déviée. S'il apparaît de petites variations de cet indice par la présence de particules ou par l'existence d'une fluctuation de densité, une partie de la radiation sera déviée.

Ces phénomènes de diffusion sont à l'origine, par exemple de la coloration bleue du ciel à propos de laquelle les premières tentatives d'explications ont été données par LEONARD DE VINCI.

On a pu montrer par la suite que la coloration bleue était due à un phénomène de diffusion sélective de la lumière en fonction des longueurs d'onde : selon la taille des particules, de leur concentration et de leurs propriétés optiques, certaines longueurs d'onde sont plus diffusées que d'autres et disparaissent du spectre de lumière blanche.

Les premières études scientifiques ont été réalisées par TYNDALL en 1869 qui s'inspirait de travaux théoriques de LORD RAYLEIGH concernant la diffusion d'une onde électromagnétique par de petites sphères diélectriques. La théorie décrivant la diffusion d'une onde électromagnétique par une sphère isotrope de taille et d'indice de réfraction arbitraire a été énoncée en 1908 par MIE [145] qui précède de très peu les travaux de DEBYE [146].

La théorie de MIE permet de quantifier la diffusion par une suspension de particules sphériques dont on connaît toutes les caractéristiques (indice de réfraction, taille des particules et concentration exprimée en nombre de particules) d'une onde électromagnétique de longueur d'onde connue.

Le problème inverse tout aussi complexe consiste à déduire d'une mesure expérimentale de diffusion, les caractéristiques granulométriques de la suspension concernée : taille et concentration des particules. D'une façon générale, les études concernant ce problème (WALLACH [147], ZOLLARS [148], MELIK et FOGLER [149] ont été réalisées à partir de mesures de turbidité ; la turbidité représente l'affaiblissement dans une direction donnée d'un faisceau lumineux traversant une suspension.

Comme la plupart des méthodes optiques, l'analyse granulométrique par mesures de turbidité permet d'étudier les suspensions in-situ sans y provoquer de perturbations et représente ainsi un avantage non négligeable par rapport à d'autres techniques qui nécessitent une séparation des différentes classes de taille (sédimentation et centrifugation).

La turbidité d'une suspension s'exprime par la relation :

$$T = \frac{1}{L} \ln \left[ \frac{I_0}{I} \right]$$

avec :

$I_0$  : intensité lumineuse incidente

$I$  : intensité lumineuse émergente mesurée dans la direction du faisceau incident

$L$  : longueur du trajet optique.

La théorie de MIE montre que  $T$  dépend, à la fois, de la longueur d'onde du faisceau lumineux, de la taille des particules, de leur concentration et enfin des indices de réfraction des particules et du milieu.

Pour un système monodispersé de sphères isotropes et non absorbantes, la théorie de MIE [145] permet d'exprimer la turbidité par la relation :



$$T = N \frac{\alpha^2 \lambda^2}{4 \pi} Q(\alpha, m)$$

avec :  $N$  : concentration numérique en particules

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau lumineux dans le milieu

$\lambda = \lambda_0/n_m$  si  $\lambda_0$  représente la longueur dans le vide et  $n_m$  l'indice de réfraction du milieu

$m$  : rapport des indices de réfraction des particules sur celui du milieu  
 $m = n_m/n_p$

$\alpha$  : variable adimensionnée caractéristique de la taille des particules  
 $\alpha = 2\pi r/\lambda$  où  $r$  est le rayon des particules concernées

$Q$  : section efficace de diffusion lumineuse, fonction de  $\alpha$  et  $m$

La relation de proportionnalité existant entre la turbidité d'une suspension et la concentration en particules permet d'exprimer la turbidité d'un système polydispersé par la somme des contributions de toutes les tailles des particules :

$$T = \frac{\lambda^2 N}{4 \pi} \int_0^{\infty} \alpha^2 Q(\alpha, m) f(\alpha) d\alpha$$

$f(\alpha) d\alpha$  représente la fraction numérique des particules dont la taille est comprise entre  $\alpha$  et  $\alpha + d\alpha$ .

La section efficace de diffusion  $Q(\alpha, m)$  pose de réels problèmes dans l'utilisation de la théorie de MIE [145] par la complexité de son expression analytique ou numérique.

La section efficace de diffusion  $Q(\alpha, m)$  représente le rapport de l'intensité lumineuse diffusée dans toutes les directions par une particule recevant un faisceau lumineux incident d'intensité unitaire sur la section géométrique de cette particule.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. VOLMER, A. WEBER  
Z. Phys. Chem., 119, 1926, 277
- [2] J.J. GRUFFAT, M. SOUSTELLE  
Ann. Chim. 9, 1974, 277
- [3] M. COUNIL, P. GOHAR  
J. Colloid Interface Sci., 132, 1989, 188
- [4] I. PRIGOGINE, R. DEFAY  
"Thermodynamique", Desoer, Liège, 1950
- [5] J. LOTHE, G.M. POUND  
J. Chem. Phys., 36, 1962, 2080
- [6] B.E. SUNDQUIST, R.A. ORIANI  
J. Chem. Phys., 36, 1961, 2604
- [7] O. SÖHNEL, J. GARSIDE  
J. Cryst. Growth, 89, 1988, 202
- [8] R. BECKER, W. DÖRING  
Ann. Phys., 24, 1935, 719
- [9] A.E. NIELSEN  
"Kinetics of Precipitation", Pergamon, London, 1964
- [10] A.C. ZETTMAYER  
"Nucleation", Dekker, New-York, 1969
- [11] J.L. KATZ, H. WIEDERSICH  
J. Colloid Interface Sci., 61, 1977, 351
- [12] J.L. KATZ, F. SPAEPEN  
Philosophical Magazine B, 37, 1978, 137
- [13] J.B. ZELDOVICH  
Acta Physicochim., USSR, 18, 1943, 1
- [14] G.A. HUSSMAN, M.A. LARSON, K.A. BERGLUND  
"Industrial Crystallization 84", North Holland, Amsterdam, 1984
- [15] P.M. MC MAHON, K.A. BERGLUND, M.A. LARSON  
"Industrial Crystallization 84", North Holland, Amsterdam, 1984
- [16] M.K. CERRETA, K.A. BERGLUND  
"Industrial Crystallization 84", North Holland, Amsterdam, 1984
- [17] Y.C. CHANG, A.S. MYERSON  
"Industrial Crystallization 84", North Holland, Amsterdam, 1984
- [18] P. GOHAR  
Thèse, INPG et EMSE, Grenoble , 1986

- [19] J. NYVLT  
"Industrial Crystallization 84", North Holland, Amsterdam, 1984
- [20] R. BOISTELLE  
"Interfacial Aspects of Phase Transformations", Reidel, New-York, 1982
- [21] R. DHANASEKARAN, P. RAMASAMY  
J. Colloid Interface Sci., 81, 1981, 543
- [22] D.E. TEMKIN, V.V. SHEVELEV  
J. Cryst. Growth, 66, 1984, 380
- [23] A.G. WALTON  
"Nucleation", Dekker, New-York, 1969
- [24] W.K. BURTON, N. CABRERA  
Disc. Faraday Soc., 5, 1949, 33
- [25] W.K. BURTON, N. CABRERA, F.C. FRANK  
F.C. Phil. Trans. Roy. Soc., 243, 1951, 299
- [26] L. ONSAGER  
Phys. Rev., 65, 1944, 117
- [27] K.A. JACKSON  
"Liquid Metals and Solification", Amer. Soc. Metals, Cleveland, 1958
- [28] B. MUTAFTSCHIEV  
"Interfacial Aspects of Phase Transformations", Reidel, New-York, 1982
- [29] D.E. TEMKIN  
"Crystallization Processes", Consultants Bureau, New-York, 1966
- [30] H.J. LEAMY, G.H. GILMER  
J. Cryst. Growth, 24/25, 1974, 499
- [31] G.H. GILMER  
J. Cryst. Growth, 42, 1977, 3
- [32] R.H. SWENDSEN  
Phys. Rev., B15, 1977, 5421
- [33] P. HARTMAN, W.G. PERDOK  
Acta Cryst., 8, 1955, 49
- [34] J. FRENKEL  
J. Phys. USSR, 9, 1945, 392
- [35] G.H. GILMER, P. BENNEMA  
J. Appl. Phys., 43, 1972, 1347
- [36] I. SUNAGAWA  
Estudios Geol., 38, 1982, 127
- [37] D. ELWELL, H.J. SCHEEL  
"Crystal Growth From High Temperature Solutions", Academic Press, London, 1975
- [38] H.A. WILSON  
Phil. Mag., 50, 1900, 609

- [39] J. FRENKEL  
Phys. Z. Sowjetunion, 1, 1932, 498
- [40] R. DHANASEKARAN, P. RAMASAMY  
J. Colloid Interface Sci., 83, 1981, 623
- [41] I.N. STRANSKI  
Z. Phys. Chem., 136, 1928, 259
- [42] P. BENNEMA, R. KERN, B.S. SIMON  
Phys. status Solids, 19, 1967, 211
- [43] W.B. HILLIG  
Acta Met., 14, 1966, 1868
- [44] A.E. NIELSEN  
J. Cryst. Growth, 67, 1984, 289
- [45] N. CABRERA, M.M. LEVINE  
Phil. Mag., 1, 1956, 450
- [46] W. NERNST  
Z. Phys. Chem., 47, 1904, 52
- [47] A.A. CHERNOV  
Sowjet Phys. Usp., 4, 1961, 129
- [48] P. BENNEMA  
J. Cryst. Growth, 5, 1969, 29
- [49] G.H. GILMER, R. GHEZ, N. CABRERA  
J. Cryst. Growth, 8, 1971, 79
- [50] A.E. NIELSEN  
J. Phys. Chem., 65, 1961, 46
- [51] A.E. CARLSON  
"Growth and Perfection of Crystals", Wiley, New-York, 1958
- [52] J.A. BURTON, R.C. PRIM, W. P. SCHLICHTER  
J. Chem. Phys., 21, 1953, 1953
- [53] A.E. NIELSEN, J. CHRISTOFFERSEN  
"Biological Mineralization and Demineralization ", Springer, Berlin, 1982
- [54] P.P. CHIANG, M.D. DONOHUE  
J. Colloid Interface Sci., 122, 1988, 230
- [55] C.W. DAVIES, A.L. JONES  
Trans. Faraday. Soc., 51, 1955, 812
- [56] R.H. DOREMUS  
J. Phys. Chem., 62, 1958, 1068
- [57] A.E. NIELSEN  
Pure Appl. Chem., 53, 1981, 2025
- [58] F.C. FRANK  
"Growth and Perfection of Crystals ", Wiley, New-York, 1958

- [59] J.D.H. DONNAY, D. HARKER  
Am. Mineralogist, 22, 1937, 446
- [60] P. HARTMAN, P. BENNEMA  
J. Cryst. Growth, 49, 1980, 145
- [61] J.J.M. RIJPKERMA, H.J.F. KNOPS, P. BENNEMA, J.P. VAN DER EERDEN  
J. Cryst. Growth, 61, 1982, 295
- [62] M.J.H. HOTTENHUIS, J.G.E. GARDENIERS, L.A.M.J. JETTEN, P. BENNEMA  
J. Cryst. Growth, 92, 1988, 171
- [63] R. DOHERTY  
"Crystal Growth", Pergamon Press, London, 1975
- [64] W.J.P. VAN ENCKEVORT  
Prog. Crystal Growth and Charact, 9, 1984, 1
- [65] P.P. CHIANG, M.D. DONOHUE  
J. Colloid Interface Sci., 126, 1988, 579
- [66] R. BOISTELLE, B. SIMON  
J. Cryst. Growth, 26, 1974, 140
- [67] P. HARTMAN  
"Adsorption et Croissance Cristalline ", CNRS, Paris, 1965
- [68] G.W. SEARS  
J. of Chemical Physics, 29, 1958, 1045
- [69] I.N. STRANSKI  
Bull. Soc. Fr. Min. Crist., 79, 1956, 359
- [70] H.E. LUNDAGER MADSEN  
J. Cryst. Growth, 46, 1979, 495
- [71] R.J. DAVEY  
J. Cryst. Growth, 29, 1975, 212
- [72] R.J. DAVEY  
J. Cryst. Growth, 34 , 1976 , 109
- [73] R. BOISTELLE, M. MATHIEU, B. SIMON  
Surface Science, 42, 1974, 373
- [74] G. BLIZNAKOV  
"Adsorption et Croissance Cristalline", CNRS, Paris, 1965
- [75] W.J. DUNNING, R.W. JACKSON, D.G. MEAD  
"Adsorption et Croissance Cristalline", CNRS, Paris, 1965
- [76] N. ALBON, W.J. DUNNING  
Acta Crystallogr., 15, 1962, 474
- [77] N. CABRERA, D.A. VERMILYEA  
"Growth and Perfection of Crystals", Wiley, New-York, 1958
- [78] J.P. VAN DER EERDEN, H. MULLER-KRUMBHAAR  
Electrochimica Acta, 31, 1986, 1007

- [79] N.A. CLONTZ, W.L.M.C. CABE  
AICHE J. Symp. Series, 67, 1971, 6
- [80] K. SHIMIZU, N. KUBOTA, K. TSUKAMATO, I. SUNAGAWA, Y. YONEMOTO,  
T. TADAKI  
J. Cryst. Growth, 69, 1984, 115
- [81] C.Y. TAI, W.L.M.C. CABE, R.W. ROUSSEAU  
AICHE J., 21, 1975, 351
- [82] N. KUBOTA, K. KUBOTA  
J. Cryst. Growth, 57, 1982, 211
- [83] N. KUBOTA, K. HIGASHIYAMA, K. KUBOTA, H. SUNEGO, K. SHIMIZU  
J. Cryst. Growth, 6, 1986, 75
- [84] R.T. JOHNSON, R.W. ROUSSEAU, W.L.M.C. CABE  
AICHE J. Symp. Series, 68, 1972, 31
- [85] N. KUBOTA, T. KINNO, K. SHIMIZU  
J. Cryst. Growth, 74, 1986, 465
- [86] R.F. STRICKLAND-CONSTABLE  
AICHE J. Symp. Series, 68, 1972, 1
- [87] M. ELWENSPOEK, P. BENNEMA  
"Industrial Crystallization 84", North Holland, 1984
- [88] N. KUBOTA, K. KUBOTA  
J. Cryst. Growth, 6, 1986, 65
- [89] G.D. BOTSARIS, E.G. DENK, J.O. CHUA  
AICHE J. Symp. Series, 68, 1972, 21
- [90] E.G. DENK, G.D. BOTSARIS  
J. Cryst. Growth, 13/14, 1972, 493
- [91] K. SHIMIZU, N. KUBOTA, I. SUNAGAWA  
J. Cryst. Growth, 69, 1984, 119
- [92] K. SHIMIZU, K. TSUKAMOTO, J. HORITA, T. TADAKI  
J. Cryst. Growth, 69, 1984, 623
- [93] A.V. BELYUSTIN, E.D. ROGACHEVA  
Growth of Crystals, 4, 1966, 3
- [94] N.N. CAVEY, J. ESTRIN  
Ind. End. Chem. Fundamentals, 6, 1967, 13
- [95] K. SHIMIZU, N. KUBOTA  
J. Cryst. Growth, 78, 1986, 177
- [96] B. TOMAZIC, R. MOHAMTY, M. TADROS, J. ESTRIN  
J. Cryst. Growth, 75, 1986, 339
- [97] J. GARSIDE, M.A. LARSON  
J. Cryst. Growth, 43, 1978, 694

- [98] K. SHIMIZU, I. SUNAGAWA  
J. Cryst. Growth, 69, 1984, 125
- [99] J. GARSIDE  
"Industrial Crystallization 78", North Holland, 1979
- [100] I.T. RUSLI, M.A. LARSON, J. GARSIDE  
AICHE J. Symp. Series, 76, 1980, 52
- [101] J.J. MATHIS-LILLEY, K.A. BERGLUND  
AICHE J., 31, 1985, 865
- [102] H.J. HOFFERMANN, J. ULRICH  
J. Cryst. Growth, 63, 1983, 165
- [103] N. KUBOTA, K. ITO, K. SHIMIZU  
J. Cryst. Growth, 76, 1986, 272
- [104] Z. DAO-HONG , J. BUDZ , A.G. JONES , J.W. MULLIN  
J. Cryst. Growth , 79 , 1986 , 658
- [105] G.D. BOTSARIS, J.O. PAGOUNES  
AICHE J. Symp. Series, 83, 1987, 19
- [106] G.R. YOUNGQUIST, A.D. RANDOLPH  
AICHE J., 18, 1972, 421
- [107] P. MARCHAL, R. DAVID, J.P. KLEIN, J. VILLERMAUX  
"Chemical Engineering Science", 43, 1988, 59
- [108] A.D. RANDOLPH, M.A. LARSON  
"Theory of Particulate Processes", Academic Press, New-York, 1971
- [109] N. KUBOTA, J.W. MULLIN  
J. Cryst. Growth, 66, 1984, 676
- [110] B.K. PAUL, M.S. JOSHI  
Indian Journal of Pure and Applied Physics, 14, 1976, 544
- [111] B.K. PAUL , M.S. JOSHI  
J. Phys. D : Appl. Phys., 9, 1976, 1253
- [112] M.S. JOSHI, A.V. ANTONY  
J. Cryst. Growth, 46, 1979, 7
- [113] M. SHANMUGHAM, F.D. GNANAM, P. RAMASAMY  
J. Materials Science, 19, 1984, 283
- [114] K. WOJCIECHOWSKI, W. KIBALCZYK  
J. Cryst. Growth, 76, 1986, 379
- [115] I. OWCZAREK, B. WOJCIECHOWSKI  
J. Cryst. Growth, 84, 1987, 329
- [116] M.S. JOSHI, A.V. ANTONY  
Indian Journal of Pure and Applied Physics, 18, 1980, 479
- [117] J.W. MULLIN , A. AMATAVIVADHANA  
J. Appl. Chem., 17, 1967, 151

- [118] J.W. MULLIN, A. AMATAVIVADHANA, M. CHAKRABORTY  
J. Appl. Chem., 20, 1970, 153
- [119] I.M. BYTEVA  
Growth of crystals, 3, 1962, 213
- [120] W.J.P. VAN ENCKEVORT, M. MATUCHOVA  
Cryst. Res. Technol., 22, 1987, 167
- [121] V.I. BREDIKHIN, V.P. ERSHOV, V.V. KOROLIKHIN, V.N. LIZYAKINA,  
S.Y. POTAPENKO, N.V. KHLIYUNEV  
J. Cryst. Growth, 84, 1987, 509
- [122] H. TAKUBO  
J. Cryst. Growth, 72, 1985, 631
- [123] W.J.P. VAN ENCKEVORT, R. JANSSEN VAN ROSMALEN, W.H. VAN DER  
LINDEN  
J. Cryst. Growth, 49, 1980, 502
- [124] B. DAM, E. POLMAN, W.J.P. VAN ENCKEVORT  
"Industrial Crystallization 84", North Holland, 1984
- [125] J.W. NOOR, B. DAM  
J. Cryst. Growth, 76, 1986, 243
- [126] P. HARTMAN  
Acta Cryst., 9, 1956, 721
- [127] B. DAM, P. BENNEMA, W.J.P. VAN ENCKEVORT  
J. Cryst. Growth, 74, 1986, 118
- [128] G.M. LOIACONO, J.J. ZOLA, G. KOSTECKY  
J. Cryst. Growth, 58, 1982, 495
- [129] B. DAM, W.J.P. VAN ENCKEVORT  
J. Cryst. Growth, 69, 1984, 306
- [130] C. BELOUET, E. DUNIA, J.F. PETROFF  
J. Cryst. Growth, 23, 1974, 243
- [131] C. BELOUET, M. MONNIER, J.C. VERPLANKE  
J. Cryst. Growth, 29, 1975, 109
- [132] T. KOBAYASHI, R. ABE  
J. Physical Society of Japan, 35, 1973, 558
- [133] K. TSUCHIDA, R. ABE  
J. Physical Society of Japan, 46, 1979, 1225
- [134] J. FONTCUBERTA, R. RODRIGUEZ, J. TEJADA  
J. Cryst. Growth, 44, 1978, 593
- [135] S. VEINTEMILLAS VERDAGUER, R. RODRIGUEZ-CLEMENTE  
J. Cryst. Growth, 79, 1986, 198
- [136] R.J. DAVEY, J.W. MULLIN  
J. Cryst. Growth, 23, 1974, 89



- [137] R.J. DAVEY, J.W. MULLIN  
J. Cryst. Growth, 26, 1974, 45
- [138] R. WISSING, M. ELWENSPOEK, B. DEGENS  
J. Cryst. Growth, 79, 1986, 614
- [139] G.H. WANNIER  
Rev. Mod. Physics, 17, 1945, 50
- [140] H.A. BETHE  
Proc. Roy. Soc. A, 150, 1935, 552
- [141] H. VAN BEIJEREN  
Phys. Rev. Letters, 38, 1977, 993
- [142] E.H. LIEB, F.Y. WU  
"Phase Transitions and Critical Phenomena", Academic Press, London, 1972
- [143] P. BENNEMA, W.J.P. VAN DER EERDEN  
J. Cryst. Growth, 42, 1977, 201
- [144] D.E. TEMKIN  
Sov. Phys. Cryst., 15, 1971, 767
- [145] G. MIE  
Ann. Phys., 25, 1908, 377
- [146] P. DEBYE  
Ann. Phys., 30, 1909, 57
- [147] M.L. WALLACH, W. HELLER, A.F. STEVENSON  
J. Chem. Phys., 32, 1961, 1976
- [148] R.L. ZOLLARS  
J. Colloid Interface Sci., 74, 1980, 163
- [149] D.H. MELIK, H.S. FOGLER  
J. Colloid Interface Sci., 92, 1983, 161
- [150] O. SÖHNEL  
J. Cryst. Growth, 57, 1982, 101
- [151] J.C. MASY  
Thèse, INPG et EMSE, Grenoble, 1991
- [152] R.B. BIRD, W.E. STEWART, E.N. LIGHTFOOT  
"Transport Phenomena", Wiley, London, 1960.



**Nom : Philippe TRIBOULET**

**Titre :**

**INFLUENCE D'IMPURETES SUR LES PROCESSUS DE CRISTALLISATION  
DE L'ORTHOPHOSPHATE MONOPOTASSIQUE (KDP) EN SOLUTION  
AQUEUSE**

**Spécialité : Génie des Procédés**

**Mots clés : KDP**  
Cristallisation  
Croissance cristalline  
Germination primaire  
Germination secondaire

**Résumé :**

La précipitation de l'orthophosphate monopotassique (KDP) à partir de ses solutions aqueuses saturées est la résultante de trois processus : germination primaire, croissance et germination secondaire que la présente étude essaie de discerner. Il est prouvé que l'aluminium introduit sous forme d'ajouts de chlorure d'aluminium a une influence sur les trois étapes précédentes et sur la morphologie des cristaux formés. Un intérêt tout particulier est porté à la germination secondaire étudiée par turbidimétrie et granulométrie laser ; une analyse en termes de bilan de population permet de calculer la vitesse de formation et de croissance des germes secondaires.